



**Уральский
федеральный
университет**

имени первого Президента
России Б.Н.Ельцина

**Физико-
технологический
институт**

**Ю. В. ЕГОРОВ
Н. Д. БЕТЕНКОВ
В. Д. ПУЗАКО**

МЕТОДЫ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ

Учебно-методическое пособие

Министерство образования и науки Российской Федерации
Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина

Ю. В. Егоров,
Н. Д. Бетенеков, В. Д. Пузако

Методы концентрирования и разделения радионуклидов

Учебно-методическое пособие

Под общей редакцией д-ра хим. наук, проф. Ю. В. Егорова

Рекомендовано
методическим советом УрФУ для студентов,
обучающихся по направлению подготовки
250900 — Химическая технология материалов
современной энергетики

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2016

УДК 621.039.3(075.8)

ББК 35.364.03я73

Е30

Рецензенты:

директор Института промышленной экологии УрО РАН, д-р техн. наук
М. В. Жуковский;

заместитель директора Института химии твердого тела УрО РАН по науч-
ной работе, д-р хим. наук Е. В. Поляков

Егоров, Ю. В.

Е30 Методы концентрирования и разделения радионуклидов : учебно-ме-
тодическое пособие / Ю. В. Егоров, Н. Д. Бетенеков, В. Д. Пузако. — Ека-
теринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2016. — 128 с.

ISBN 978-5-7996-1834-6

Учебно-методическое пособие предназначено в помощь студентам при ос-
воении теоретического курса и выполнении лабораторных работ. Текст включа-
ет вопросы для проверки знаний и списки рекомендуемой литературы, содержит
рекомендации по выбору специфических и селективных сорбентов и экстраген-
тов для осуществления операций выделения, разделения и концентрирования ра-
диоактивных компонентов, находящихся в растворах с низкой концентрацией.

Пособие предназначено для студентов дневной формы обучения физико-тех-
нологических специальностей по курсу «Основы ядерной физики, радиохимии
и дозиметрии».

Библиогр.: 99 назв. Табл. 16. Рис. 21.

УДК 621.039.3(075.8)

ББК 35.364.03я73

Учебное издание

Егоров Юрий Вячеславович, Бетенеков Николай Дмитриевич, Пузако Виталий Дмитриевич

МЕТОДЫ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ

Редактор О. С. Смирнова

Верстка О. П. Игнатьевой

Подписано в печать 31.10.2016. Формат 70×100/16. Бумага писчая. Печать цифровая. Гарнитура Newton.
Уч.-изд. л. 6,5. Усл. печ. л. 10,3. Тираж 50 экз. Заказ 357

Издательство Уральского университета

Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ

620049, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 5. Тел.: 8(343)375-48-25, 375-46-85, 374-19-41. E-mail: rio@urfu.ru

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ

620075, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4. Тел.: 8(343) 350-56-64, 350-90-13. Факс: 8(343) 358-93-06

E-mail: press-urfu@mail.ru

ISBN 978-5-7996-1834-6

© Уральский федеральный
университет, 2016

Оглавление

Предисловие.....	4
1. Разделение урана и тория с помощью тонкослойных неорганических сорбентов	9
2. Извлечение цезия из растворов солей его аналогов и их разделение с помощью неорганических сорбентов	30
3. Исследование состояния $^{234}_{90}\text{Th}(\text{UX}_1)$ в водном растворе сорбционным методом	59
4. Применение изотопных генераторов для получения короткоживущих радионуклидов	66
5. Разделение радионуклидов методами соосаждения и тонкослойной хроматографии.....	70
6. Экспрессный радиохимический анализ водных сред с применением сорбционного концентрирования.....	80
7. Разделение радионуклидов методом экстрационной хроматографии.....	93
8. Разделение радионуклидов методом ионообменной хроматографии. Разделение радионуклидов ториевого ряда	102
9. Разделение церия и празеодима	112

Предисловие

1. Содержание и особенности практикумов по курсу «Основы ядерной физики, радиохимии и дозиметрии» в VII–VIII семестрах

Практикумы по курсу «Основы ядерной физики, радиохимии и дозиметрии» в VII — VIII семестрах имеют следующие особенности: большой объем работы с радионуклидами в открытом виде; выполняемые лабораторные работы охватывают материал, читаемый в части II курса «Основы ядерной физики, радиохимии и дозиметрии»; практикум имеет обязательную для всех студентов учебно-исследовательскую часть, завершающую радиохимическую подготовку студентов.

Эти особенности накладывают свой отпечаток и на содержание практикумов: они начинаются с детального знакомства с основными санитарными правилами работы с источниками ионизирующих излучений (ОСП-96/2010) и нормами радиационной безопасности (НРБ-96/2009), затем идет так называемая «стандартная часть» практикума. К учебно-исследовательской работе студент допускается только после выполнения всех задач стандартного практикума и приобретения необходимых навыков работы с радионуклидами в открытом виде.

2. Выполнение лабораторных работ стандартного практикума в VII семестре

К прохождению стандартного практикума допускаются студенты, посетившие инструктаж — занятие по ознакомлению с ОСП-96/2010 и показавшие удовлетворительные знания матери-

ала I и II частей курса радиохимии (выполнение контрольной работы). При пропуске занятия студент самостоятельно знакомится с необходимыми документами (НРБ-96/2009, ОСП-96/2010, кафедральные инструкции), после чего проходит собеседование с преподавателем и выполняет контрольную работу. При подготовке к коллоквиуму следует иметь в виду следующее. Описание лабораторной работы содержит, как правило, минимально необходимые сведения для квалифицированного выполнения работы. Однако в описаниях сознательно опущены те разделы, которые подробно освещались в I части курса. Так, например, в работе может быть только упомянут конкретный радионуклид, с помощью которого выполняется эксперимент. Студент в этом случае самостоятельно, с помощью справочника, находит характеристики (период полураспада, тип и энергию излучения, схему распада), на основании которых оценивает целесообразность предлагаемой методики измерения, или обоснованно предлагает свой вариант. Аналогичное замечание относится к числу и продолжительности измерений фона установки и активности получаемых препаратов. Эти параметры определяются самостоятельно каждым студентом исходя из того, что погрешность прямых измерений не должна превышать 5 % для 95 % доверительной вероятности. Если это требование трудновыполнимо, то вопрос о допустимой величине погрешности решается совместно с преподавателем.

В том случае, когда лабораторная работа охватывает материал, еще не освещенный подробно в лекционных курсах, обязательным является использование литературы в соответствии с прилагаемым списком.

Коллоквиум по лабораторной работе проходит в форме индивидуальной беседы с преподавателем, а его результаты оцениваются по пятибалльной системе. До сдачи коллоквиума студент предъявляет отчет о предыдущей работе. После сдачи коллоквиума студент допускается к индивидуальному выполнению лабораторной работы. Прежде чем начать экспериментальную часть, студент обязан убедиться, что его рабочее место оборудовано в соответствии с ОСП-96/2010 и содержит все необходимое для выполнения работы. Все возникшие при этом вопросы разрешаются совместно с преподавателем.

Запрещается перенос оборудования, реактивов и особенно посуды (стаканы, пробирки, пипетки, бюретки и т. п.) с одного рабочего места на другое без разрешения преподавателя, так как это может при-

вести к ошибочным результатам вследствие появления неконтролируемой примеси постороннего радионуклида.

Важную роль при выполнении радиохимического эксперимента играет правильное ведение первичной научной документации. Для студента таким документом является рабочий журнал. В журнале должен быть отражен весь ход выполнения лабораторной работы в виде записей последовательности операций и их результатов. Все промежуточные расчеты (определение необходимой продолжительности измерений активности, нахождение погрешностей прямых измерений и косвенных величин, расчет различных вспомогательных параметров и т. п.) обязательно должны фиксироваться в рабочем журнале. Для ведения рабочего журнала достаточно ученической тетради (18–24 листа). После окончания работы журнал предъявляется преподавателю, подписывается им и оценивается по пятибалльной системе. В любом спорном случае, касающемся результатов лабораторной работы, основным и единственным арбитражным документом является рабочий журнал.

На основании записей в рабочем журнале студенты составляют в виде отдельного документа отчет о выполненной работе в соответствии с ГОСТ 7.32–81 (Отчет о научно-исследовательской работе), обращая особое внимание на последовательность изложения, рубрикацию разделов, оформление рисунков и таблиц, ссылок на использованную литературу. Особое внимание обращается на раздел, посвященный оценке эксперимента, и раздел, касающийся истолкования экспериментальных данных. Общая продолжительность стандартного практикума 8–9 недель.

3. Выполнение учебно-исследовательской работы (УИРС) в VIII семестре

Учебно-исследовательская работа является заключительной фазой лабораторного радиохимического практикума, обязательной для всех студентов. Ее цель — помочь студенту закрепить полученные в лекционных курсах знания путем творческого, самостоятельного решения небольшой научной задачи. Подготовка к выполнению УИР начинается за 1–1,5 месяца до окончания стандартного практикума.

Каждый студент получает индивидуальное задание на УИР, в котором кратко сформулирована предлагаемая задача, перечислены возможные в условиях лаборатории методы исследования и указана основная литература. Ознакомившись с рекомендованной литературой, студент составляет литературный обзор, в котором приводит сведения, необходимые для обстоятельной аргументации цели предстоящего исследования.

Объем литературного обзора не ограничивается, однако крайностей надо избегать. Одинаково плохи как чрезвычайно короткий обзор, так и обзор, представляющий сводку добросовестно переписанных первоисточников. Литературный обзор должен давать представление о *собственном* понимании проблемы, подкрепленным анализом литературных источников. В конце литературного обзора как его итог должна быть четко сформулирована конкретная задача исследования. Следующей стадией подготовки к работе являются составление общего плана экспериментальной работы, выбор методики и определение уровня активности на рабочем месте путем проведения предварительных расчетов. План эксперимента должен быть расписан в соответствии с числом занятий (7–9), отведенных для УИР, методика эксперимента выбирается с учетом аппаратурных возможностей кафедры, а расчет активности на рабочем месте выполняется для конкретного радионуклида и принятого способа измерения активности препаратов. Результаты проверяются преподавателем на соответствие требованиям НРБ-96/2009 для внеклассной работы с радионуклидами. Все предварительные выкладки и расчеты заносятся в рабочий журнал.

Практическое выполнение УИР начинается с организации рабочего места и проводится под непосредственным контролем со стороны руководителя УИР.

Результаты каждого занятия обрабатываются и обсуждаются с руководителем для решения вопроса о конкретном содержании следующего занятия.

После окончания УИР составляется подробный отчет о выполненной работе в соответствии с ГОСТ 7.32–81. Отчет вместе с рабочим журналом сдается преподавателю и, после проверки, результаты работы докладываются студентом на заседании комиссии кафедры по приему отчетов. После защиты отчет и рабочий журнал остаются на кафедре.

При составлении отчета следует иметь в виду, что ни одна сколько-нибудь важная экспериментально найденная величина не должна даваться без оценки погрешности ее определения. Это относится как к результатам прямых измерений активности препаратов, так и ко всем величинам, которые получают в результате последующих расчетов. Без раздела, посвященного оценке погрешностей результатов, отчеты по УИР к защите не допускаются.

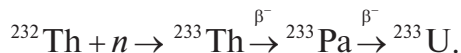
Лучшие работы по рекомендации комиссии выдвигаются на конкурсы студенческих работ.

1. Разделение урана и тория с помощью тонкослойных неорганических сорбентов

1.1. Общие положения

Уран и торий являются наиболее распространенными природными радиоактивными элементами. Три естественных, т. е. встречающихся в природе, изотопа урана входят в состав двух радиоактивных семейств: U-234 и U-238 находятся в семействе $4n+2$, а U-235 — в семействе $4n+3$. Один из самых долгоживущих природных изотопов Th-232 возглавляет семейство $4n+0$. Другие природные изотопы тория (Th-234, Th-230) находятся в составе семейства урана — радия ($4n+2$). Больше естественных изотопов урана и тория не существует. Кларки урана и тория по данным А. П. Виноградова равны соответственно $2,5 \cdot 10^{-4} \%$ и $1,3 \cdot 10^{-3} \%$ [1].

В настоящее время основным «ядерным горючим» является уран. Торий можно рассматривать в качестве резервного источника энергии, если с помощью ядерно-химических процессов получать из него отсутствующий в природе U-233:



Период полураспада U-233 $1,6 \cdot 10^5$ лет, поэтому его вполне можно получать и заготавливать впрок. Этот изотоп обладает способностью делиться на тепловых нейтронах с выделением энергии подобно U-235 и Pu-239.

Известны также другие искусственные изотопы урана и тория: от U-230 до U-240 и от Th-226 до Th-231. В подавляющем большин-

стве это α - и β -излучатели (при этом не следует забывать о сопровождающем γ -излучении).

К урану, который используется в ядерно-энергетических процессах, предъявляются жесткие требования в отношении химической чистоты. Задача осложняется тем, что технология урана практически всегда была связана с переработкой полиметаллических руд: богатые урановые месторождения в настоящее время большая редкость. Более того, можно утверждать, что со временем человечество обратится к еще более бедным месторождениям; не исключено, что источником получения урана в будущем может стать Мировой океан, в котором содержится 10^{10} т урана ($15 \cdot 10^{-2}\%$ от находящегося в разведанной геосфере).

Таким образом, значение задачи извлечения урана из сложных по составу сред, в частности из растворов различного происхождения, будет со временем только возрастать. И в целом будет возрастать роль гидрометаллургических операций разделения, выделения, концентрирования и более специальных — обогащения и аффинажа (если техническая революция и развитие энергетической базы не выведут вперед электрохимию расплавов и методы газовой химии, основанные на использовании различной летучести соединений). Эти операции неизбежно станут ключевыми в любых экологизированных гидрометаллургических технологиях будущего, которые будут связаны, конечно, не только с ураном, но и с большинством элементов периодической системы.

В данной лабораторной работе предлагается разделить уран и торий, часто сопровождающий уран в природных месторождениях. Кроме того, подобная задача (только в этом случае торий будет преобладающим элементом, а уран — на уровне микрокомпонента, или «примеси») встречается как в технологии природного тория, так и в технологии искусственного U-233.

Для выполнения лабораторной работы необходимо достаточное знакомство с химическими свойствами соединений урана и тория, а также знание основных закономерностей и терминологии межфазного распределения.

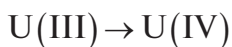
1.2. Очерк химических свойств урана и тория, имеющих значение для гидрометаллургических процессов

1.2.1. Общие замечания

Уран обладает более обширным перечнем химических соединений вследствие того, что он (противоположно торию) характеризуется несколькими степенями окисления. Например, в водных растворах существуют достаточно устойчивые его соединения, где уран находится в степенях окисления +3, +4, +5 и +6. А в твердой фазе, расплавах и в газообразном состоянии химические свойства урана еще разнообразнее (известна степень окисления +2 и обнаружены нецелочисленные степени окисления [2, с. 232; 3]). В то же время торий в растворах присутствует в составе соединений, где он проявляет единственную степень окисления +4. И уран в различных степенях окисления, и торий образуют большое число растворимых соединений, в том числе комплексных, и плохо растворимых, которые имеют технологическое значение, т. е. могут применяться в процессах обогащения, разделения, выделения, аффинажа.

1.2.2. Уран

В водных растворах наиболее устойчивы соединения, где уран находится в степенях окисления +4, в особенности +6. В степени окисления +3 он проявляет свойства сильного восстановителя, разлагает воду с образованием водорода; при этом уран окисляется:



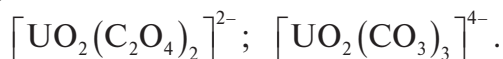
Уран в степени окисления +5 склонен к диспропорционированию и устойчивых растворов не образует:



Все гидроксиды урана — U(OH)_3 , U(OH)_4 , $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ — плохо растворимы. К плохо растворимым солям урана (во всех степенях окисления) относятся фосфаты, средние карбонаты и оксалаты. Среди фторидов плохо растворимы UF_3 и UF_4 , а UO_2F_2 обладает заметной рас-

творимостью. Обладающий большой летучестью гексафторид урана, UF_6 и промежуточные фториды (UF_5 , U_2F_9 , U_4F_{17}) гидролизуются при соприкосновении с водой или ее парами с образованием UO_2F_2 и тетрафторида [3].

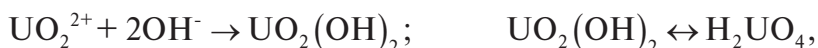
Фториды урана склонны образовывать комплексные соединения. Двойные фториды можно получить не только методами «сухой химии» (например, сплавлением), но и проведением реакций в растворах; часть из них кристаллизуется без воды, например, NH_4UF_5 . Важную роль играют процессы растворения осадков труднорастворимых соединений и не только в кислотах, что, в сущности, является одним из основных приемов гидрометаллургии (последовательные процессы осаждения и растворения). Например, многие осадки соединений урана, в частности, тетрафторид урана, можно растворить в водных растворах оксалата или карбоната аммония с образованием комплексных соединений, в частности:



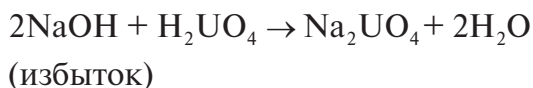
В согласии с основными принципами равновесий в растворах — непрерывностью и ступенчатостью — возможно существование и других комплексных форм с меньшим и даже большим мольным отношением числа лигандов к атомам комплексообразователя (n). Есть данные об образовании карбонатного комплекса с $n = 2$ и оксалатного с $n = 3$, то есть, типы этих комплексов одинаковы [4].

В некоторых технологических операциях используют способность урана пребывать в состояниях с различными степенями окисления. Например, U(IV) во многих отношениях напоминает торий, но свойства U(VI) уже совершенно иные, что может в ряде случаев обеспечить либо коллективный, либо селективный процесс.

Восстановителями урана (VI) могут служить различные металлы или их амальгамы (Zn , Cd , Bi , Mg , Al), соли Ti(III) , Sn(II) и др. Возможно электрохимическое восстановление с помощью источника постоянного тока. Уран проявляет свойства амфотерности, выступая в роли «кислотообразующего элемента» (в основном, в степени окисления +6). Для удобства при проведении стехиометрических расчетов и для наглядности амфотерность урана (VI) можно проиллюстрировать следующим образом. Рассмотрим процессы, протекающие при титровании растворимой соли щелочью:



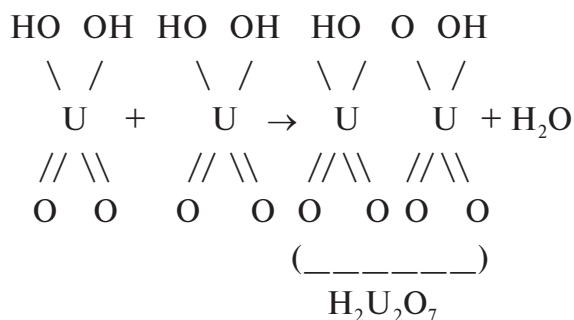
поскольку U (VI) амфотерен. (Знак \leftrightarrow здесь и дальше обозначает фразу «то же самое, что и»).



Соединение Na_2UO_4 представляет собой уранат натрия; уран в нем выполняет роль «кислотообразующего элемента». В действительности в данных обстоятельствах образуется не уранат, а полиуранаты, которые можно выразить общей формулой



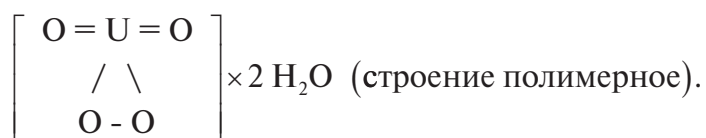
Наиболее типичной и представительной формой, которая будет преобладать в достаточно «старом» осадке (а нужно добавить, что абсолютно все полиуранаты — нерастворимые соединения), является димер, диуранат ($x = 1$; $y = 2$): $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 \cdot z\text{H}_2\text{O}$. То же самое можно показать, применяя графы («структурные формулы») молекул. Нелишне напомнить, что граф молекулы гипотетической «урановой кислоты» такой же, как и у серной:



Поэтому соответствующая натриевая соль имеет состав: $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$. В общем случае она гидратирована.

К числу наиболее специфических реакций, приводящих к выделению урана в нерастворимый осадок, можно отнести реакции образования пероксидов. Среди них так называемая «надурановая кислота» $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Ее граф:



Осаждением пероксида часто пользуются при аффинаже соединений урана.

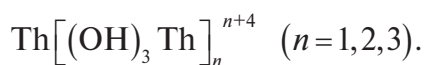
Все термически разлагающиеся соли урана при прокаливании на воздухе образуют так называемую «закись-окись» урана — U_3O_8 (имеет несколько модификаций).

По-видимому, это соединение не следует рассматривать как соединение оксидов, в которых уран проявляет различные степени окисления, $UO_2 \cdot 2UO_3$, а полагать в нем уран, обладающим промежуточной (дробной) степенью окисления (+5,33), так как магнетохимические и структурные исследования показали, что все атомы урана в твердой фазе эквивалентны.

1.2.3. Торий

В водных растворах торий проявляет единственную устойчивую степень окисления +4. Известны важные в технологическом отношении растворимые соли тория: нитрат, хлорид, сульфат. К числу плохо растворимых солей относятся средние — карбонат, оксалат, фторид, фосфаты. Этим торий сходен с ураном (III, IV) и РЗЭ.

Средние — карбонат и оксалат — растворяются в избытке растворителя, образуя комплексные формы по аналогии с РЗЭ и ураном с $n=3$ и $n=4$. Гидроксид тория $Th(OH)_4$ плохо растворим, амфотерные свойства практически не проявляет. Ионы тория Th^{4+} в водных растворах сильно гидратированы и гидролизваны. Образующиеся многоядерные гидроксокомплексы можно представить в общем виде:



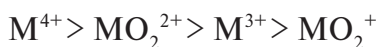
Комплексы этого типа цепеобразны. Аналогичные цепи найдены и в некоторых кристаллических структурах, например в $Th(OH)_4$.

Итак, химические свойства тория и урана достаточно различны для того, чтобы без больших затруднений выполнять их разделение и в аналитических (включая радиоаналитические), и в технологических задачах. По классификации Пирсона [5,6] и уран и торий относятся к «жестким кислотам», поэтому они образуют наиболее устойчивые комплексы с лигандами, у которых донорными атомами являются элементы подгруппы N, O или F («жесткие основания»). Количественные данные о комплексообразовании (константы устойчивости) по-

зволяют утверждать, что тенденция к образованию ацидокомплексов, как правило, убывает в ряду:



т. е. в порядке уменьшения ионного потенциала. Но ряд специфичности по отношению к оксалат- и ацетат-ионам может содержать инверсию:



Эти качественные представления помогают ориентироваться в химическом поведении U(IV) и U(VI). В дальнейшем следует помнить и о различии в ионных радиусах U^{4+} (0,97 Å) и Th^{4+} (1,02 Å), так как в понимании химического поведения этих элементов, являющихся «жесткими кислотами», ионный потенциал играет ключевую роль.

1.3. Общие сведения о процессах разделения

1.3.1. Основные понятия

В химической технологии общеприняты по меньшей мере три термина [7]: «разделение», «концентрирование» и «выделение».

Разделение — это операция (процесс), в результате которой компоненты, составляющие исходную смесь, разобщаются в пространстве (отделяются друг от друга). В общем случае разделяемые компоненты могут быть как микро-, так и макрокомпонентами.

Концентрирование — это операция (процесс), в результате которой повышается отношение концентрации или количества микрокомпонентов к концентрации или количеству макрокомпонента. Это определение прямо отсылает нас к системам, в которых концентрации компонентов резко различаются. Но это требование не является жестким условием. Например, осаждение диураната аммония или основного карбоната тория (обычные товарные формы) из водного раствора тоже являются по существу концентрированием, хотя другой растворенный макрокомпонент здесь может и отсутствовать: роль макрокомпонента в данном случае выполняет вода.

Выделение — это операция (процесс), в результате которой пространственно обособляется некоторый отдельный компонент, нахо-

дящийся в системе в смеси с другими. При этом выделяемый компонент может образовывать собственную фазу (например, выделение осадка из раствора), но он может входить в состав и других фаз, соосаждаясь, сорбируясь, образуя твердый раствор и т. п. Кроме этих понятий, в литературе и научно-техническом обиходе часто используются такие термины, как «*обогащение*» и «*аффинаж*». Первый термин обозначает процесс, в результате которого увеличивается относительное содержание компонента (или компонентов) в смеси. Таким образом, в предельном случае (когда эта доля стремится к единице) процесс обогащения совпадает с выделением. Но реально, когда приходится иметь дело с компонентами, близкими по свойствам (РЗЭ, актиний, уран и плутоний; радий и барий и др.), довольствуются и незначительными эффектами в изменении концентраций за одну операцию. Чтобы добиться технологически значимых результатов, необходимо повторение однотипных операций, которые оформляют в виде «каскада». Одним из первых примеров построения такой технологии является дробная кристаллизация, методика которой была хорошо отработана при разделении радия и бария [8].

Аффинаж — это повышение чистоты некоторого соединения, препарата, реактива, товарного продукта и др. за счет удаления примесей, т. е. понижение их содержания до требуемого уровня. По отношению к примесям этот процесс можно истолковать как «выделение» (селективное и коллективное).

Следует обсудить две разновидности концентрирования — абсолютное и относительное.

Абсолютное концентрирование — это операция (процесс), в результате которой компоненты перемещаются из системы с большой массой в систему с меньшей массой. Как правило, такие компоненты являются микрокомпонентами, так как именно по отношению к примесям имеет смысл проводить эту операцию. Примером может служить упаривание растворителя (матрицы) при анализе природных или сточных вод, минеральных кислот, органических жидкостей на содержание растворенных веществ (примесей).

Относительное концентрирование — это операция (процесс), в результате которой увеличивается отношение масс микрокомпонента и главных мешающих микрокомпонентов (растворитель сюда не включают). В сущности этот процесс можно истолковать и как разновидность разделения (с тем отличием, что концентрации компонентов

в исходном состоянии резко различаются: один признается микрокомпонентом, а другие — макрокомпонентами). С другой стороны, термин «относительное концентрирование» можно считать синонимом «обогащения». Главный смысл этой операции, если она выполняется в аналитических целях, — замена мешающей (с точки зрения аналитических процедур) матрицы на более подходящую. В технологическом же аспекте самостоятельный интерес могут представлять как микрокомпонент (тогда его относительное концентрирование будет восприниматься как выделение), так и макрокомпоненты, освобождаемые этой операцией от нежелательной примеси.

Для разделения, концентрирования, выделения и других процессов, вызывающих абсолютное или относительное изменение концентраций компонентов, чаще всего используют давно освоенные методы: кристаллизацию (осаждение), соосаждение, сорбцию на готовом осадке (в общем случае на сорбенте), экстракцию, сублимацию, дистилляционные методы, флотацию, электрохимические методы и др. Универсальных методов не существует, так как число конкретных задач необозримо, а в условия этих задач необходимо включать не только собственно технологические или аналитические требования, но и требования экономики, экологии, эргономики, охраны труда и т. д. Таким образом, в каждом отдельном случае конечный технологический результат (как итог операций разделения, концентрирования и т. д.) может быть достигнут не обязательно каким-нибудь одним приемом, но чаще всего — сочетанием нескольких.

В умении выбрать оптимальные методы осуществления задачи и заключается мастерство технолога или аналитика.

1.3.2. Количественные характеристики разделения, концентрирования и выделения

Несмотря на существование многих методов, прилагаемых к решению этих задач, можно выбрать несколько характеристик для описания успешности процесса, которые не должны носить на себе отпечатки его физико-химической сущности. Рассмотрим наиболее употребляемые из них.

1.3.3. Степень извлечения компонента (S)

Это безразмерная величина, показывающая, какая доля абсолютного количества извлекаемого (концентрируемого) компонента перешла в концентрат. Введем обозначения: q_n — исходное количество компонента в пробе (пробой будем называть тот раствор, из которого извлекается, концентрируется интересующий нас компонент); q_k — количество компонента в концентрате после завершения операции извлечения (концентратом будем называть то тело — осадок, сорбент, органическая жидкость и т. п., — которое содержит извлеченный компонент). Следовательно,

$$S = q_k / q_n \quad (1)$$

при условии, что размерность q_k и q_n одинакова. Отсюда видно, что

$$0 < S < 1 \quad (2)$$

($S = 0$ — случай отсутствия концентрирования, $q_k = 0$; $S = 1$ — случай полного извлечения компонента из пробы в концентрат, $q_k = q_n$). Концентрат в общем случае необязательно является конкретным веществом или даже фазой (по агрегатному состоянию это либо твердое тело, либо жидкость), но это может быть и механическая смесь фаз. Кроме того, по крайней мере, в принципе, следует иметь в виду, что извлечение некоторого компонента может завершиться не его концентрированием, а разбавлением (т. е. снижением его концентрации). Для обобщения явления полезно привлечь понятие физико-химической гетерогенной системы. Эта система характеризуется границами, ограничивающими ее от остального мира; перечнем фаз, входящих в нее; и перечнем компонентов, принимающих участие в межфазном распределении. Примером может служить сосуд (химический аппарат, лабораторный стакан), содержащий водный раствор (в котором находятся различные компоненты) и некоторое твердое тело (сорбент). Таким образом, данную систему можно рассматривать как состоящую из двух подсистем (если не принимать во внимание роль процессов, происходящих на вполне материальных границах — внутренних стенках сосуда и поверхности жидкости, соседствующей с атмосферой). Одна подсистема — это раствор, который чаще всего является фазой. Другая же подсистема — сорбент — может быть и однофазной, и более того, представлять собой вполне определенное химическое соеди-

нение, например, сульфат бария. Но в общем случае, как уже и отмечалось выше, эта подсистема может быть гетерофазной, т. е. являться более или менее определенной механической смесью различных фаз. Примерами таких сложных тел могут служить горные породы, почвы, композиционные материалы и т. п.

Поэтому при указании степени извлечения (S) компонента должно быть совершенно ясно, из какой подсистемы он извлекается и в какую подсистему переходит. Часто, имея в виду конкретную организацию системы, вместо «степени извлечения» употребляют термины: «степень сорбции»; «степень экстракции» и т. п. В ряде случаев эту величину представляют не в долях единицы, а в процентах.

1.3.4. Распределительное отношение (ε).

В частном случае оно может предстать как сорбционное отношение. Оно вводится простым преобразованием, являясь тоже величиной безразмерной:

$$\varepsilon = S / (1 - S), \quad (3)$$

откуда ясна область определения ε :

$$0 \leq \varepsilon < \infty \quad (4)$$

1.3.5. Коэффициент концентрирования (K_k)

Эта мера чаще всего используется в задачах, связанных с аналитическим концентрированием. В этом случае рассматривают массу пробы (Q_n), в которой находится интересующий нас компонент (как правило, это микрокомпонент), масса которого равна q_n . После операции концентрирования возникает новое тело — концентрат, содержащий данный компонент. Масса матрицы концентрата — Q_k и масса содержащегося в ней извлеченного компонента — q_k . Коэффициент концентрирования вводится следующим образом:

$$K_k = (q_k Q_n) / (q_n Q_k). \quad (5)$$

Если иметь в виду обозначение (1) и ввести обозначение $Q_k/Q_n = r$, то этот коэффициент можно выразить так:

$$K_k = S / r . \quad (6)$$

Если Q_k и Q_n заданы в одинаковых единицах, то r — безразмерно. При рассмотрении конкретных систем, например, раствор — осадок (в общем случае «коллектор»), массу коллектора (ее обычно обозначают m) чаще всего выражают в граммах (системы лабораторного масштаба), а количество раствора (V) задают в единицах объема (см^3 , мл и т. д.). Таким образом, $r = m/V = [m]$, г/мл. Эту величину иногда называют «удельной массой». В общем случае K_k , как это следует из выражения (6), тоже величина безразмерная, но применение параметра $[m]$ сообщает K_k размерность мл/г.

При так называемом «количественном» концентрировании, когда $S \rightarrow 1$, коэффициент концентрирования выражается через отношение масс пробы и концентрата:

$$K_k = S / r \approx r^{-1} = Q_n / Q_k, \quad (7)$$

а для систем «раствор — коллектор»:

$$K_k \approx [m]^{-1} = V / m. \quad (8)$$

1.3.6. Коэффициент распределения (K_d)

Эта мера задается как отношение концентрации компонента в концентрате (q_k/Q_k) к остаточной концентрации компонента в пробе $(q_n - q_k)/Q_n$:

$$K_d = q_k / Q_k : (q_n - q_k) / Q_n. \quad (9)$$

Здесь необходимо сделать следующие пояснения. Надо различать состояние системы *до* концентрирования и *после* этой операции. В исходном состоянии жидкая проба (Q_n) содержит в себе компонент (q_n). Затем эта проба приводится в физико-химический контакт с концентрирующим телом и начинается переход компонента из пробы в этот концентрат. Процесс этого перехода самопроизволен, т. е. он протекает в сторону уменьшения свободной энергии Гиббса. В ряде случаев это происходит практически мгновенно, но иногда временная протяженность этого процесса бывает значительной (несколько часов, даже суток). Телом концентрата может явиться некоторая жидкость, не смешивающаяся с жидкостью пробы. В этом случае переход компонента

называется экстракцией. Концентрирование может осуществляться и твердыми телами. Если такое тело вносится в готовом виде в пробу извне, то говорят о сорбции на готовом осадке, сорбенте, коллекторе, твердой фазе. Если такой осадок образуется в пробе вследствие реакций, естественно происходящих или вызываемых в ней (в пробе), то говорят о соосаждении или сокристаллизации [9]. И в том, и в другом случае переход компонента из пробы в концентрат не бывает абсолютно полным, поэтому после наступления состояния равновесия в новой системе (проба+концентрат) остаточное количество компонента в пробе, $q_n - q_k$, никогда не полагают равным нулю. Это всегда, пусть очень малая, но конечная величина. Говоря о состоянии равновесия в подобных системах, различают равновесие термодинамическое и эмпирическое. Если критерием установления первого является минимум некоторого термодинамического потенциала, то для того, чтобы констатировать эмпирическое (метастабильное) равновесие, нужно убедиться в прекращении самого процесса концентрирования. Это означает, что такие функции, как S , ε , q_k , и все, связанные с ними, практически перестают зависеть от времени. В свою очередь, мерой этой «практической независимости» могут служить только технологические, экономические, потребительские и др. аргументы, но не термодинамические соображения.

Возвращаясь в общему выражению (9), которое не содержит в себе никакой информации об агрегатном состоянии концентрата, запишем его для конкретной системы «раствор-коллектор». Тогда оно будет выглядеть так:

$$K_d = q_k Q_n / Q_k (q_n - q_k) = [m]^{-1} \cdot (q_k / q_n) : (1 - q_k / q_n) = \varepsilon / [m]. \quad (10)$$

Коэффициент распределения в данном случае — величина размерная (например, мл/г). Этот коэффициент можно связать с коэффициентом концентрирования следующим образом. В общем случае:

$$K_k = K_d / (1 + K_d r); \quad (11)$$

для систем «раствор — коллектор»:

$$K_k = K_d / (1 + K_d [m]). \quad (12)$$

Отсюда видно, что при высокоэффективном концентрировании, которое обеспечивается, с одной стороны, высоким коэффициентом распределения K_d и, с другой — высокой удельной массой $[m]$, эти вы-

ражения сводятся к уже известным — (7), (8), что согласуется с условием $S \approx 1$. Противоположное допущение (K_d и $[m]$ — малы) приводит к соотношению $K_k \approx K_d$. В общем случае значение K_k находится между значениями r^{-1} и K_d .

Если коэффициент распределения при постоянной температуре постоянен, то считается, что распределение компонента между двумя контактирующими телами (подсистемами, фазами) подчиняется линейной изотерме. Традиционно для экстракционных систем (проба и концентрат — жидкость) это распределение отвечает закону (формуле) Бертелло — Нернста

$$q_k / Q_k = C_{орг} = K_d \cdot (q_n - q_k) / Q_n = K_d C_p, \quad (13)$$

где $C_{орг}$ — равновесная (в одном из рассмотренных выше аспектов) концентрация компонента в органической фазе (экстрагенте); C_p — равновесная (остаточная) концентрация компонента в исходном растворе (пробе). В сущности выражения (9) и (13) равноценны и сохранение исторически сложившейся терминологии в данном случае есть требование культурной преемственности в науке. Для систем «раствор — коллектор»:

$$q_k / m = K_d \cdot (q_n - q_k) / V.$$

Введем и в этом случае переобозначения: $q_k/m = C_m$; $(q_n - q_k)/V = C_p$. Следовательно,

$$C_m = K_d \cdot C_p. \quad (14)$$

Обычно выражение (14) для распределения компонента в системах «газ — жидкость», «газ — твердое тело» называют законом Генри, хотя оно по своим наиболее общим концепциям ничем не отличается от (13). Другая форма закона Генри прямо следует отсюда же:

$$q_k / (q_n - q_k) = K_d \cdot m / V,$$

или

$$\varepsilon = K_d [m]. \quad (15)$$

1.3.7. Коэффициент очистки ($K_{оч}$)

Эта величина рассматривается в том случае, когда технологический интерес представляет растворитель, а не находящиеся в нем компоненты. $K_{оч}$ показывает, во сколько раз уменьшается концентрация

компонента или компонентов (примесей) после выполнения операций по их удалению.

Применительно к раствору нужно рассматривать два состояния: исходное с концентрацией компонента q_n/V и конечное (после очистки) с концентрацией $(q_n - q_k)/V$.

Следовательно,

$$K_{\text{оч}} = q_n / V : (q_n - q_k) / V = 1 / (1 - S),$$

а после подстановки $S = \varepsilon / (1 + \varepsilon)$ получается формула

$$K_{\text{оч}} = 1 + \varepsilon. \quad (16)$$

Если примесь удаляется сорбционным путем, то очевидно, что

$$K_{\text{оч}} = 1 + K_d[m]; \quad (17)$$

и тогда можно установить связь между коэффициентами распределения, очистки и концентрирования:

$$K_k = K_d / (1 + K_d[m]) = K_d / K_{\text{оч}},$$

то есть

$$K_d = K_k \cdot K_{\text{оч}}. \quad (18)$$

Это выражение справедливо при любом способе извлечения примеси — сорбционным, экстракционным и т. п., так как данная связь все равно останется прежней, если вместо $[m]$ подставить r , что соответствует общему случаю.

1.3.8. Коэффициент разделения ($K_{\text{разд}}$)

Если в системе присутствуют несколько компонентов (по крайней мере два — x и y) и в межфазном распределении каждый из них характеризуется своей константой распределения $K_{d,i}$ (для определенности будем считать, что речь идет о сорбционных или экстракционных системах), то коэффициентом разделения компонентов x и y называют отношение

$$K_{\text{разд}(x,y)} = K_{d,x} / K_{d,y}. \quad (19)$$

Этот коэффициент разделения не следует путать с тем, который рассматривается в специальных аналитических задачах по концентриро-

ванию микрокомпонентов [7] и принимается равным обратной величине коэффициента концентрирования (K_k^{-1}).

Традиционно, говоря о коэффициентах распределения и разделения, считают, что их величины количественно характеризуют такие свойства сорбентов, как соответственно специфичность (сродство) и селективность (избирательность) [10]. Сама по себе высокая специфичность сорбента или экстрагента по отношению к некоторому компоненту еще не гарантирует получение концентрата этого компонента высокой чистоты. Для этого необходимо, чтобы сопутствующие компоненты распределялись заметно хуже. Иными словами, чтобы соответствующие коэффициенты разделения (см. 19) значимо отличались от единицы в меньшую или большую сторону (для достижения эффекта разделения компонентов x и y в общем безразлично, что лучше распределяется — x или y — лишь бы они распределялись не одинаково). Если распределение компонентов происходит в соответствии с законом Генри, то выражение (19) можно связать с непосредственно приемлемыми параметрами

$$K_{\text{разд.}(x,y)} = S_x(1 - S_y) / (1 - S_x)S_y. \quad (20)$$

Известно, что коэффициенты разделения различных пар компонентов связаны друг с другом следующим образом [10]: если $K_{\text{разд}(x,y)} = K_{d,x}/K_{d,y}$ и $K_{\text{разд}(y,z)} = K_{d,y}/K_{d,z}$, то $K_{\text{разд}(x,z)} = K_{d,x}/K_{d,z} = K_{\text{разд}(x,y)} \cdot K_{\text{разд}(y,z)}$.

1.3.9. Многостадийные процессы

Концентрирование, как и другие операции, может выполняться не за одну, а за несколько стадий, каждая из которых характеризуется своим значением степени извлечения. Например, в сорбционной технологии применяются последовательные операции сорбции и десорбции, но при этом и первоначальное извлечение компонента из раствора и его последующая десорбция (таких операций может быть несколько) характеризуются не стопроцентным переходом концентрируемого компонента (из раствора и из коллектора в новый раствор). Всегда бывают какие-то потери. В технологии допустимый уровень потерь диктует экономика, а в аналитике большую роль играет скорее хорошая воспроизводимость методики, чем полнота извлечения анализируемого компонента.

Таким образом, в случае многостадийного процесса (сорбция — десорбция и т. д.; экстракция — реэкстракция и т. д.) общее значение степени извлечения можно представить следующим образом:

$$S_{\text{общ}} = \prod_{i=1}^N S_i, \quad (21)$$

где N — число стадий.

Сорбционное концентрирование компонента или компонентов в колоночном («динамическом») варианте обычно осуществляется в две стадии. На первой стадии компонент из раствора, пропускаемого с определенной скоростью через сорбционную колонну (или в лабораторных масштабах — колонку), поглощается твердым веществом сорбента. Эту стадию характеризует так называемая «выходная кривая» (рис. 1), которую обычно строят в координатах «концентрация компонента в вытекающем растворе» (ось ординат) и «пропущенный объем раствора» (ось абсцисс). При этом пробы вытекающего раствора периодически анализируют на содержание компонента с точным фиксированием места пробы на оси абсцисс. Так как «точечные» оценки здесь, по-видимому, невозможны (любой анализ требует отбора пробы конечного объема), то на графике соответствующую точку с координатами $(V_i; C_i)$ наносят, полагая, что к этому моменту пропущен объем раствора V_i , а концентрация C_i определена не в точке V_i , а в пробе ΔV . Например, всего пропущено 150 мл, объем пробы 1 мл; абсцисса точки на графике при этом будет 150, несмотря на то, что результату анализа (ординате), казалось бы, с большим основанием следует приписать абсциссу 149,5, если воспользоваться понятием «среднего арифметического». Строго говоря, и этот прием не верен, так как в общем случае функция $C = f(V)$ нелинейна. Но если $\Delta V \ll V$ (общий), то без большой погрешности можно пользоваться обоими приемами. Чаще всего в лабораторной практике вытекающий раствор делят на n небольших фракций, обозначаемых V_1, V_2, \dots, V_n , и анализируют компонент (компоненты) в каждой фракции. Значение ординаты и в этом случае относят либо к середине интервала, задаваемого объемом фракции, либо к его правой границе.

Таким образом, после проведения всех анализов можно рассчитать степень извлечения компонента на стадии сорбции (S_1):

$$S_1 = 1 - \left(\sum_{i=1}^n C_i V_i \right) / C_0 \sum_{i=1}^n V_i, \quad (22)$$

где C_0 и C_i — концентрации компонента в исходном растворе и в i -й фракции вытекающего раствора соответственно; V_i — объем i -й фракции.

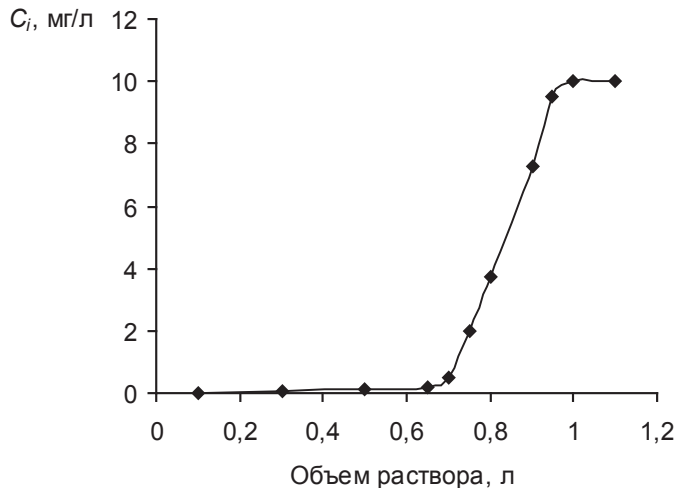


Рис. 1. Выходная кривая сорбции урана сорбентом ТГ-Ц из имитата морской воды ($C_0 = 10$ мг/л)

На второй стадии промывают колонку десорбирующим раствором, который по мере его вытекания из колонки также пофракционно анализируют на содержание компонента. По результатам анализа строят выходную кривую (рис. 2), имеющую другой вид, и вычисляют степень извлечения на этой стадии:

$$S_2 = \left(\sum_{j=1}^k C_j V_j \right) / S_1 C_0 \sum_{i=1}^n V_i, \quad (23)$$

где C_j — концентрация компонента в j -й фракции элюата (вытекающего десорбента) объемом V_j .

1.4. Порядок выполнения работы

Цель работы — концентрирование микроколичеств тория из водного раствора соли уранила.

Исходный раствор — нитрат уранила с концентрацией по урану 1–3 г/л, содержащий 10–50 мкг/л тория, рН раствора 2,5–3,0.

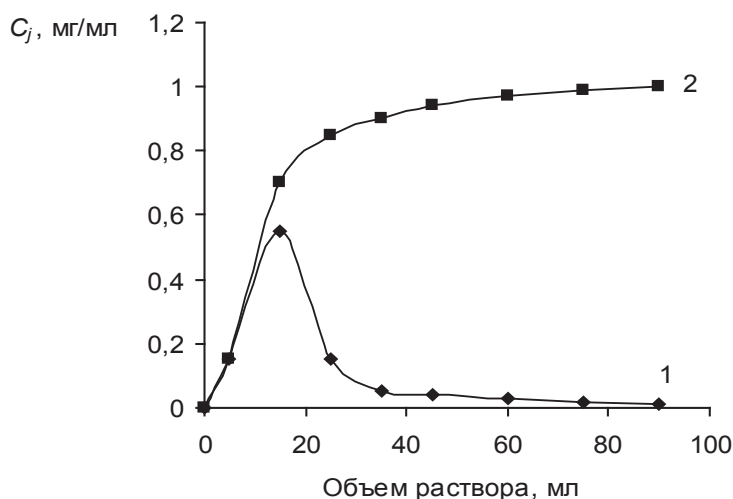


Рис. 2. Выходные кривые десорбции урана раствором соляной кислоты 0.1 моль/л:
1 — дифференциальная; 2 — интегральная

Сорбент — гидроксид титана (IV), нанесенный тонким слоем на поверхность клиноптилолита, марка ТГ-Кл, или диоксид марганца (IV), нанесенный тонким слоем на поверхность целлюлозы, марка ДМ-Ц [12].

Порядок выполнения работы следующий. Отбирают 2 пробы исходного раствора по 0,5 мл, сушат и измеряют на α , β -радиометре (I_0). По величине α -активности судят о содержании в растворе урана, по величине β -активности судят о содержании в растворе тория. Через колонку, заполненную сорбентом, пропускают раствор нитрата уранила (50 мл) со скоростью 1 мл/мин·см², отбирая фракции по 10 мл.

Из каждой фракции отбирают 2 пробы по 0,5 мл, сушат и проводят α , β -метрию. По полученным результатам строят выходные кривые сорбции урана и тория в координатах « Π — V » и рассчитывают выход урана и тория на стадии сорбции (B_1).

Колонку промывают 10 мл дистиллированной воды и затем проводят десорбцию, пропуская 10 мл 1 моль/л раствора щавелевой кислоты, отбирая фракции по 2 мл. Из каждой фракции отбирают 2 пробы по 0,5 мл, сушат и проводят α , β -метрию. По полученным результатам строят выходную кривую десорбции урана и тория в координатах « D — V » и рассчитывают выход урана и тория на стадии десорбции (B_2). Рас-

считывают общий выход урана и тория в сорбционном процессе в целом ($B_{\text{общ}}$). Результаты измерений и расчетов сводят в таблицы. Для расчетов используют формулы, приведенные ниже.

Результаты измерений и расчетов на стадии сорбции

№ фракции, i	I , имп/мин	\bar{I} , имп/мин	$I_i = \bar{I} - I_{\text{ф}}$, имп/мин	$\Pi_i = I_i / I_0$
1				
2				
...				

Результаты измерений и расчетов на стадии десорбции

№ фракции, j	I , имп/мин	\bar{I} , имп/мин	$I_j = \bar{I} - I_{\text{ф}}$, имп/мин	D_j
1				
2				
...				

Формулы для расчета

$$B_1 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n I_i V_i}{I_0 \sum_{i=1}^n V_i};$$

выход (степень извлечения) на стадии сорбции, где V_i — объем фракции при сорбции ($V_i = 10$ мл); n — число фракций ($n = 5$).

$$D_j = \frac{I_j V_j}{I_{\Sigma}};$$

степень десорбции, где V_j — объем фракции при десорбции ($V_j = 2$ мл); I_{Σ} — суммарная скорость счета сорбента.

$$I_{\Sigma} = B_1 I_0 \sum_{i=1}^n V_i;$$

суммарная скорость счета сорбента.

$$B_2 = \sum_{j=1}^m D_j;$$

выход (степень извлечения) на стадии десорбции, где m — число фракций при десорбции ($m = 5$).

$$B_{\text{общ}} = B_1 \cdot B_2;$$

выход в сорбционном процессе в целом

Дают рекомендации по улучшению организации процесса концентрирования тория из раствора нитрата уранила.

Библиографический список

1. Смыслов А. А. Уран и торий в земной коре / А. А. Смыслов. — Л. : Недра, 1974.
2. Громов Б. В. Введение в химическую технологию урана / Б. В. Громов. — М. : Атомиздат, 1978.
3. Галкин Н. П. Химия фтористых соединений урана. Химия урана / Н. П. Галкин. — М. : Наука, 1981. с. 196–207.
4. Москвин А. Н. Координационная химия актиноидов / А. Н. Москвин. — М. : Атомиздат, 1975.
5. Басоло Ф. Механизмы неорганических реакций / Ф. Басоло, Р. Пирсон. — М. : Мир, 1971.
6. Басоло Ф. Химия координационных соединений / Ф. Басоло, Р. Джонсон. — М. : Мир, 1966.
7. Золотов Ю. А. Концентрирование микроэлементов / Ю. А. Золотов, Н. М. Кузьмин. — М. : Химия, 1982.
8. Хлопин В. Г. Радий и его получение из русского сырья. Избранные труды / В. Г. Хлопин. — М.-Л. : Изд. АН СССР, 1957. Т. 1. с. 17–79.
9. Рекомендации по терминологии в области сорбции и соосаждения // Аналитическая химия. 1978. Вып. 1. С. 204–205.
10. Мархол М. Ионобменники в аналитической химии: в 2 ч. Ч. 1 / М. Мархол. — М. : Мир, 1985. с. 26, 46.
11. Данцер К. Аналитика. Систематический обзор / К. Данцер, Э. Тан, Д. Мольх. — М. : Химия, 1981.
12. Бетенеков Н. Д. Сорбенты неорганические композиционные — коллекторы микроколичеств элементов / Н. Д. Бетенеков [и др.] // Комплексная научно-техническая программа «Реактив». Уфа : Уфимский нефтяной институт, 1986.
13. Егоров Ю. В. Разделение урана и тория.: метод. указания / Ю. В. Егоров, Н. Д. Бетенеков, Т. А. Недобух. — Свердловск : УПИ, 1989.

2. Извлечение цезия из растворов солей его аналогов и их разделение с помощью неорганических сорбентов

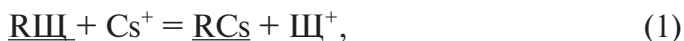
2.1. Химизм сорбционного акта в системах «катион — неорганический сорбент»

2.1.1. Классификация химизмов

Интерес к цезию у специалистов в области ядерно-химической технологии вызван, по меньшей мере, двумя обстоятельствами. Во-первых, цезий и его соединения используются при изготовлении современной оптической и электронной техники; во-вторых, радиоактивные изотопы цезия являются типичными продуктами деления тяжелых ядер (в частности, U-235 и Pu-239). Поскольку природный цезий считается редким элементом в геохимическом отношении (его кларк составляет $7 \cdot 10^{-4} \%$) и не образует сколько-нибудь значительных самостоятельных месторождений, но присутствует в качестве примеси во всех природных телах, содержащих рубидий, калий и натрий, то задача его извлечения из подобных сред справедливо считается одной из трудных. Во многих процессах распределению цезия будут мешать присутствующие в растворе макрокомпоненты и это отразится на уменьшении степени извлечения. Кроме того, он проявляет единственную степень окисления, Cs (+1), и труднорастворимых соединений среди простых солей образует мало.

Существуют труднорастворимые вещества среди комплексных соединений цезия и среди соединений, которые можно рассматривать как неорганические полимеры [1, 2]. Здесь в первую очередь заслуживают упоминания те вещества, которые можно применять на практике, со-

образуясь с требованиями экономики и экологии. Это — гетерополи-кислоты, смешанные цианометаллаты и алюмосиликаты. Приготавливается соответствующее вещество, включающее ионы щелочных металлов (натрий, калий, рубидий), аммония или водорода, которое после гранулирования применяется в качестве содержимого фильтрационных колонн. При пропускании через такую колонну раствора находящийся в нем цезий будет переходить в твердую фазу. “Химизм” самого простого акта в этом случае можно представить обобщенной реакцией замещения:



где R — матрица-полианион, Щ — ионы щелочного металла, аммония или водорода в твердой фазе (черта снизу) или в растворе. Матрица R при этом остается без существенных изменений.

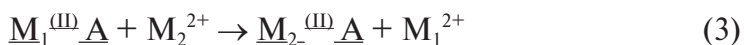
Иногда процесс (1) называют «механизмом», хотя для этого нет оснований: информация о механизме физико-химического процесса должна касаться стадийности массопереноса, установления скоростей, выявления лимитирующей стадии и пр. Указание только на начальное и конечное состояние системы, сделанное с использованием терминов, образов и понятий общей химии, не касающихся терминологии механики, можно называть «химизмом». Этот термин заслуживает право на включение в научный словарь, так как отражает смысл процесса переноса вещества, который не может быть раскрыт с помощью терминов механики. Если термин «механизм процесса» произошел от слова «механика» (традиционный раздел общей физики, описывающий процесс массопереноса в рамках времени), то термин «химизм» предназначен для описания результатов этого процесса без упоминания особенностей его динамики и кинетики.

Казалось бы, на основании закона действующих масс должно произойти смещение равновесия влево (Щ — макрокомпонент, а Cs — микрокомпонент), но опыт показывает, что с использованием перечисленных выше коллекторов цезий обычно извлекается селективно, т. е. выполняется следующее соотношение:

$$K_{\text{разд}}(\text{Cs}, \text{Щ}) = K_{d, \text{Cs}}/K_{d, \text{Щ}} \gg 1. \quad (2)$$

Химизм (1) не является единственным путем объяснения причины перехода ионов металлов в твердую фазу. Предлагаются и другие варианты, но не в качестве альтернативы, а как сосуществующие явле-

ния. Например, Вольхин В. В. [3], рассматривая селективность неорганических сорбентов, наряду с ионным обменом вида (1), которому свойственна полная или частичная обратимость, допускает существование и других процессов. Обсудим их, отвлекшись от цезия, в самом общем виде. Это может быть *ионообменная реакция*:



(\underline{A} — анион, входящий в состав сорбента), которая сопровождается превращением одного вещества в другое, причем процесс характеризуется эмпирической необратимостью, если протекает в сторону образования соединения с меньшим ПР. Например, $\underline{CdS} + Cu^{2+} = \underline{CuS} + Cd^{2+}$.

Электроно-ионообменная реакция:



так же характеризуется эмпирической необратимостью.

Это может быть *молекулярная сорбция*:



которая в принципе хорошо обратима.

Каждому из этих трех разновидностей гетерогенного химически конкретного процесса (химизма) можно поставить в соответствие свой вариант колоночной хроматографии (ионообменная, ионообменная осадочная, электронно-ионообменная осадочная и молекулярно-сорбционная). Классификация Вольхина является одной из ранних в этой области. Существуют и более поздние исследования, где причины перехода ионов из раствора в коллектор рассматриваются с иных позиций [4, 5], но данная классификация при этом не отвергается и может служить базовой схемой, допускающей расширение. В этой схеме сопоставляются не только химизм перехода ионов в твердую фазу с различными вариантами колоночной хроматографии, но обнаружены и более глубокие соответствия. Для каждой пары «химизм — вариант колоночной хроматографии» можно указать и фактор, определяющий повышение K_d . В общем случае может идти речь о повышении специфичности, но если этот фактор проявляется по отношению к одному компоненту, то говорят о селективности (см. раздел 1 «Разделение урана и тория»). Результаты этой классификации сведены в табл. 1.

Таблица 1

**Классификация химических процессов гетерогенного переноса (химизмов)
с участием неорганических сорбентов**

Химизм	Тип ионообменной хроматографии	Фактор повышения специфичности (или селективности)
Ионный обмен	Ионообменная хроматография	Цеолитный эффект. Ситовой эффект. Координационный эффект
Гетерогенная ионообменная реакция (ГИОР)	Ионообменная осадочная хроматография	«ΔПР» — эффект. Буферный эффект
Электронно-ионообменная реакция	Электронно-ионообменная хроматография	Сочетание «Δφ» и «ΔПР» эффектов. Сочетание «Δφ» и буферных эффектов
Молекулярная сорбция	Молекулярно-сорбционная хроматография	Цеолитный эффект. Ситовой эффект. Координационный эффект

Рассмотрим подробнее приведенные в табл. 1 эффекты, имея в виду пока общий случай переноса катиона (т. е. не обязательно Cs^+) из раствора в фазу неорганического сорбента. «Межфазное распределение» в соответствии с [6] определяется как «самопроизвольный переход части вещества, введенного в одну или несколько фаз гетерогенной системы, в другие фазы этой системы». Поскольку водный раствор представляет собой одну из фаз, то в сорбционных системах все остальные фазы (если их несколько) будут твердыми. Если они пространственно-механически объединены, т. е. образуют агрегат, то такую смесь твердых фаз обычно называют «коллектором» («смешанным коллектором»). Примерами могут служить некоторые горные породы, почвы, донные отложения и др., а из искусственных сорбентов — композиционные материалы. Для воспроизводимости сорбции важно, чтобы коллектор (если он смешанный) был качественно одинаков, т. е. варьировалось бы только его количество, но не доли различных фаз в нем. Если же эта изменчивость неустранима и неизвестна ее закономерность, то в этом случае невозможно дать надежное описание сорбции. Но если известно, что коллектор многофазный (смешанный), известен его фазовый состав и известны статические и кинетические характеристики каждой фазы, входящей в коллектор, то такое тело можно принять за неоднородный сорбент и на этом основании применять к нему соответствующую теорию.

2.2. Факторы повышения сорбционного сродства

2.2.1. Термодинамическое обоснование

Вероятность перехода катионов из раствора в твердую фазу коллектора симбатна величине коэффициента распределения K_d . В свою очередь K_d симбатно связан с изменением химического потенциала (μ_i) i -го компонента (по абсолютной величине). Имея в виду связь μ_i со свободной энергией Гиббса,

$$\mu_i = (\partial G / \partial N_i)_{T, P, N_j \neq i},$$

можно прийти к выводу, что коэффициент распределения K_d , совпадающий с точностью до размерности с константой (постоянной) Генри, в общем случае зависит от двух «вкладов» — энтальпийного и энтропийного:

$$K_d \sim e^{\Delta S^\circ / R} \cdot e^{-\Delta H^\circ / RT}.$$

Это справедливо для всех видов межфазного распределения, включая экстракцию. В то же время доли («паи») каждого из этих вкладов в зависимости от природы гетерогенной системы и конкретного механизма распределения будут различаться и количественно, и по своей изменчивости. В некоторых случаях специфичность сорбента (экстрагента) будет связана с энергетикой элементарного акта распределения (например, с тепловым эффектом связи молекулы сорбата с сорбционным центром), а в некоторых случаях специфичность проявит себя как следствие изменения энтропии системы.

Снова обратимся к сорбционным системам. Величина коэффициента распределения $K_{d,i}$ всегда будет тем больше, чем выше тепловой эффект, сопровождающий сорбцию молекулы (атома, иона) i -го сорта, что свидетельствует об образовании прочной связи между сорбатом и сорбционным центром. В неорганических ионообменниках эта связь по преимуществу химическая (т. е. явление сорбции в этом случае можно трактовать как хемосорбцию).

Для пояснения сути энтропийного вклада рассмотрим два состояния молекулы (атома, иона) сорбата: до сорбции (в растворе) и после сорбции (в твердой фазе). В «свободном состоянии» в растворе ион сорбата в общем случае сольватирован (в воде гидратирован), т. е. образует бо-

лее или менее упорядоченную структуру. Переход такого иона в твердую фазу будет сопровождаться разрушением этой структуры и появлением большого числа молекул воды (бывших прежде аквогруппами), находящихся в состоянии большого хаоса. В твердой же фазе успешность, число и прочность образования связей ионом сорбата с функциональными группами («сорбционными центрами») при заданном типе сорбента будут зависеть от размера сорбированного иона. Крупный ион, диаметр которого сопоставим с размерами сечения каналов в фазе ионита, имеет больше шансов образовать несколько координационных связей, чем ион меньшего размера.

Иногда проводят аналогию между сорбцией как твердофазным комплексобразованием и образованием хелатного (от греческого слова — клешня, синонимический ряд: внутрикомплексное=хелатное=клешневидное) соединения в растворе. Эту аналогию удобно проследить на примере внутрикомплексного соединения с четырехосновной этилендиаминтетра- уксусной кислотой H_4Y (ЭДТА):

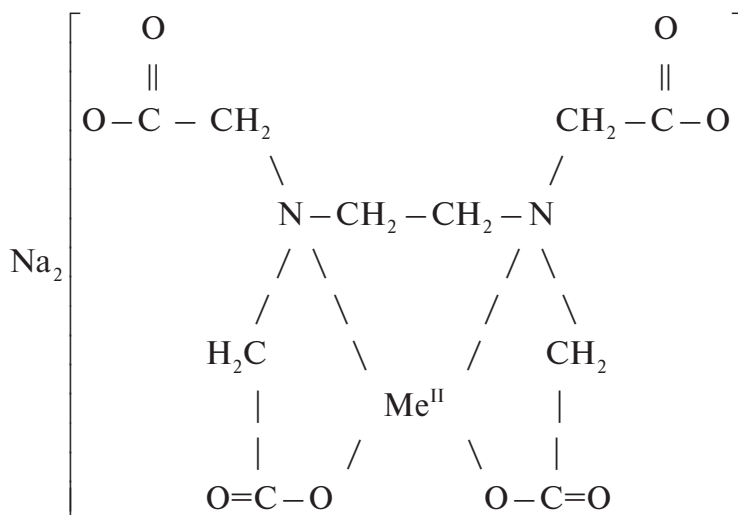


В уравнении (6) Y обозначает анион ЭДТА, указание зарядов ионов опущено.

Из уравнения (6) следует, что реакция должна быть сдвинута вправо из-за возникновения большего «хаоса» в системе ($x+1$ -частица против двух при условии, что $x = 6$ в наиболее распространенной модели гексаквакомплекса). Ион M^{Z+} образует шесть пятичленных замкнутых циклов с участием четырех атомов кислорода, принадлежащих продиссоциировавшим карбоксильным группам, и двух атомов азота, выполняющих донорную роль. Чем больше замкнутых циклов образует внутрикомплексное соединение (наиболее прочными считаются пятичленные циклы), тем оно прочнее, т. е. тем выше соответствующая константа образования. Подобные замкнутые циклы могут образовываться и при внедрении ионов сорбата в каналы микроскопических размеров в фазе сорбента. При этом число циклов при прочих равных условиях будет зависеть от размера иона: крупный ион образует больше связей вследствие молекулярного контакта (т. е. по существу связей той же природы, что и при образовании координационных соединений). Возможно и усиление дисперсионного взаимодействия ионов с решеткой сорбента [3]. Ион меньших размеров при тех же размерах каналов не сможет осуществить все свои связи только за счет сил

близодействия (по принципу молекулярного контакта), в этом случае большую роль станут играть силы дальнего действия (по преимуществу кулоновское взаимодействие). Но в этом случае будет возникать менее прочная структура.

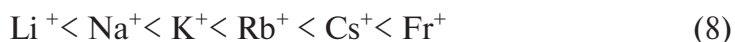
Например, граф («структурная формула») комплексона двухвалентного металла с ЭДТА выглядит следующим образом:



После этих предварительных замечаний, касающихся K_d , обратимся к табл. 1 и подробнее обсудим эффекты, перечисленные в правой колонке.

2.2.2. Цеолитный эффект

В практике ионного обмена широко используют ряды сродства катионов к сорбентам, которые, как правило, аналогичны лиотропному ряду. Для большинства сорбентов различной природы — органических и неорганических — ряды сродства для щелочных металлов выглядят одинаково:



Наиболее изученными неорганическими сорбентами для извлечения ионов цезия следует считать смешанные ферроцианиды, или

по современной терминологии — гексацианоферраты (II) калия и многовалентных металлов (железо, никель, медь, цинк и др.). Высокую специфичность этих сорбентов по отношению к цезию объясняют, в частности, и цеолитным эффектом [3], который относят к числу стерических (т. е. зависящих от размеров и конфигураций в том смысле, как это рассмотрено в 2.2.1). Цеолитный эффект заключается в том, что силы, удерживающие сорбированные ионы в фазе ионита, возрастают симбатно (8), поскольку величина ионного радиуса монотонно увеличивается от лития к цезию; но именно ион цезия способен сравниться по своим размерам с диаметром сечения каналов в структуре сорбента, поэтому $K_{d, Cs}$ так разительно может отличаться от K_d других щелочных элементов.

На рис. 1 приведены значения K_d для ионов щелочных элементов в разных сорбционных системах; помимо органических смол там даны для сравнения и некоторые неорганические иониты, для которых цеолитный эффект так же выражен, как и для смешанных гексацианоферратов (II). Тенденция резкого увеличения $K_{d, Cs}$, объясняемая цеолитным эффектом, характерно проявляется и для таких неорганических сорбентов, как фосфорносурьмяная кислота, фосфат циркония и фосфомолибдат аммония.

2.2.3. Ситовой эффект

Этот эффект тоже сводится к стерическому. Он проявляется тогда, когда ион настолько велик, что не может проникнуть в микроскопические каналы сорбента.

Цеолитный (2.2.2) и ситовой эффекты, оба имеющие стерическую природу и поэтому проявляющиеся на изменении «энтропийного вклада» в величину K_d , по отношению к более крупным ионам, действуют противоположным образом: цеолитный эффект вызывает возрастание коэффициента распределения, а ситовой — служит причиной его уменьшения.

В итоге оба эти эффекта служат объяснением не только высокого или низкого сродства, но и высокой избирательности ряда сорбентов по отношению к крупным ионам (таким, как Rb^+ и Cs^+). Только в первом случае эта селективность связана с резким повышением коэффициентов разделения цезия с другими щелочными металлами, $K_{разд (Cs, Щ)}$,

а во втором — со снижением (в идеале до нуля). В первом случае следует говорить о селективном выделении цезия, а во втором — о коллективном выделении сопутствующих аналогов из их смеси с цезием. И в том, и в другом случае можно получить препарат, более богатый цезием, нежели исходная смесь. Только в первом случае этим препаратом будет концентрат, а во втором — исходная проба (в концентрат преимущественно уйдут примеси).

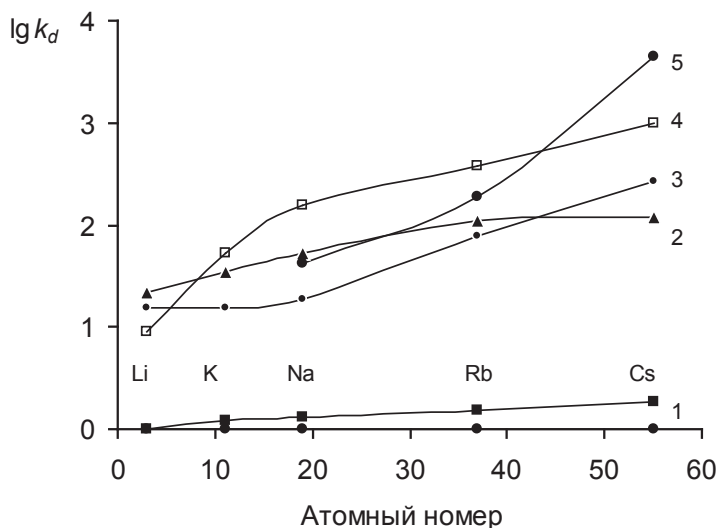


Рис. 1. Зависимость логарифма K_d ионов щелочных металлов от порядкового номера в Периодической системе:

- 1 — Dowex 50W-X8(NH_4^+), 0,1M NH_4NO_3 ; 2 — Amberlite IR-120, 0,2 M HNO_3 ;
 3 — фосфорно-сурьмяная кислота, 0,05 M NH_4NO_3 ; 4 — фосфат циркония, 0,1 M HNO_3 ;
 5 — фосфомолибдат аммония, 0,1 M NH_4NO_3

2.2.4. Координационный эффект

Его связывают с проявлением специфических сил взаимодействия, т. е. сил близкого действия, которые по природе своей являются теми же, что и при образовании координационных (комплексных) соединений.

Этот эффект обнаружен, например, по отношению к ионам Ag^+ , Cu^+ , Tl^+ и др. [3]. Он отличается от цеолитного эффекта тем, что связан скорее не с размерами сорбирующихся ионов, а с особенностями их электронной структуры. Заметную, если не преобладающую, роль здесь должен играть и энтальпийный вклад. Для более глубокого ис-

толкования сути координационного эффекта обратимся к некоторым аналогиям и классификациям, содержащимся в смежных областях знаний. Предпримем шесть таких «экскурсов».

Концепция мягких и жестких кислот и оснований

В соответствии с электронной теорией химической связи координационные соединения следует трактовать как продукт взаимодействия кислот и оснований Льюиса. При этом акцептором является катион металла (он же и выполняет роль кислоты Льюиса), а донором — лиганд (основание Льюиса).

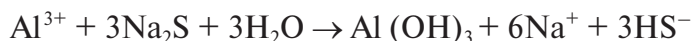
По классификации Пирсона, если рассмотреть группу однозарядных катионов, ионы щелочных металлов относятся к «жестким» кислотам, а такие ионы, как Tl^+ , Cu^+ и Ag^+ , — к «мягким» кислотам. Катионы щелочных металлов обладают устойчивыми электронными оболочками инертных газов — от гелия до ксенона. Подобные структуры, как известно, поляризуются слабо. При образовании химической связи для жестких кислот наиболее типичным является взаимодействие с преобладанием электростатических сил, что, впрочем, не исключает и существование некоторой доли ковалентного характера. Другая группа кислот Льюиса, к которым принадлежат, в частности, катионы Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Tl^+ , Hg^+ и др., характеризуются низким состоянием окисления атомов и легкостью деформации их внешней электронной оболочки.

По тому же принципу были классификационно выделены жесткие и мягкие основания. Атомы лигандов (за счет молекулярного контакта с которыми и осуществляется химическая связь) такие, как N, O и F, относят к жестким основаниям, а такие атомы, как P, S и I — к мягким. Обнаружено, что наиболее прочная химическая связь возникает между жесткими кислотами и жесткими же основаниями и, наоборот, между мягкими кислотами и мягкими основаниями.

Аналитическая классификация элементов

Специфическое отношение катионов к сероводороду настолько характерно, что в свое время было положено в основу аналитической классификации элементов. Например, существует «группа сероводорода», к которой относят катионы, выделяющиеся из кислых растворов под действием H_2S в виде труднорастворимых сульфидов. Если титровать раствор, содержащий катионы элемента, не входящего в группу

сероводорода, растворимым сульфидом, то нерастворимый сульфид не выпадает и результат будет совершенно иным:



«Жесткая» кислота — алюминий, более склонен реагировать с «жестким» же основанием, ионом гидроксила, чем с его аналогом, ионом гидросульфида, т. к. последний относится к «мягким» основаниям.

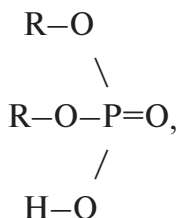
Таким образом, видно, что аналитическая классификация элементов в своем существе пересекается с концепцией и классификацией Пирсона.

Геохимическая классификация элементов

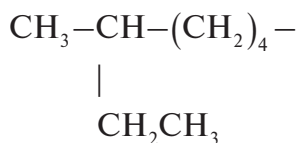
По Гольдшмидту все элементы можно разделить на четыре группы: *литофильные* (от греческого — камень), склонные образовывать силикаты, оксиды, галогениды и соли кислородных кислот — фосфаты, сульфаты и др.; *халькофильные* (от греческого — медь), образующие сульфидные руды; *сидерофильные* (от греческого — железо) — элементы переходного типа и *атмофильные* — элементы атмосферы. При сравнении этих классификаций — аналитической и геохимической — становится ясным, что элементы «группы сероводорода» и «халькофильные» («тиофильные» по Гиллебранду) совпадают, в частности в обеих классификационных группах находятся указанные выше медь, серебро, золото, ртуть и таллий.

Сведения из области химии экстракционных процессов

Известно, что экстрагент Д2ЭГФК, — ди (2-этилгексил) фосфорная кислота — весьма специфичен по отношению к урану и редкоземельным элементам. В экстракционных растворных системах анион этой кислоты выполняет роль лиганда, так что в данном случае при образовании химической связи можно говорить о роли неподеленных пар электронов, принадлежащих атомам кислорода (гидроксогруппа после отщепления протона и оксогруппа, связанная непосредственно с фосфором). Граф молекулы этого соединения следующий:

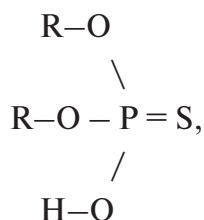


где R:



Считается, что именно данный радикал R определяет такие стерические препятствия, которые, наряду с образованием связей с обоими атомами кислорода (а не с одним, как в случае трибутилфосфата), обеспечивают высокую специфичность Д2ЭГФК.

В то же время соответствующая тиопроизводная кислота, ди (2-этилгексил) дитиофосфорная,

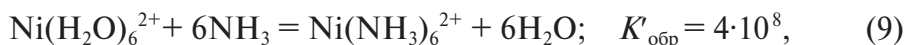


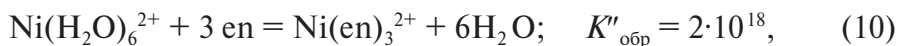
которая имеет аналогичный граф и близкую структуру, что и Д2ЭГФК, уже проявляет высокую специфичность по отношению к ионам меди. Вероятно, этот эффект следует с большим основанием относить за счет специфичности связей с атомами серы, а не за счет изменения взаимного пространственного расположения атомов, которое изменяется незначительно.

Таким образом, и в данном примере видны соответствия с концепцией Пирсона, а также с аналитической и геохимической классификациями, рассмотренными выше.

Хелатный эффект

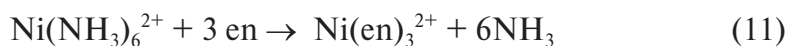
Аналогия между сорбционным актом и образованием внутрикомплексного (хелатного) соединения уже проводилась выше (см. уравнение 6). В теории внутрикомплексных соединений хелатным эффектом называют разность между логарифмами константы образования хелатного комплекса и общей константой образования комплекса, который состоит из этого же иона металла и соответствующих монофункциональных (монодентатных) лигандов.





где en: $\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$ (этилендиамин).

Несмотря на то, что в обоих случаях донором является атом азота, различие в константах составляет почти 10 порядков. Это нельзя приписать энергии химической связи с азотом. В этом случае различие в значениях констант относят за счет энтропийного вклада, который объясняется образованием хелатных циклов (по качественной оценке положительное значение реакции соответствует вкладу в свободную энергию Гиббса образования хелата, равному 10 кДж/моль на каждый цикл). Величина энтропийного вклада будет различной для лигандов не одинаковой дентатности. Например, этот вклад заметно разный для реакций с участием бидентатного этилендиамина и тридентатного диэтилентриамина (dien):



в первом случае он составляет 84, а во втором — 130 Дж/(кмоль).

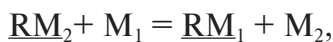
Непосредственное значение хелатного эффекта (ХЭ) для приведенных выше реакций (9) и (10) можно найти, пользуясь его определением:

$$\text{ХЭ} = \lg K'_{\text{обр}} - \lg K''_{\text{обр}} = \lg (K'_{\text{обр}}/K''_{\text{обр}}) = 9,72.$$

Если комплексообразователями являются катионы непереходных металлов (а это по преимуществу «жесткие кислоты»), то хелатный эффект реализуется в основном за счет энтропийного вклада. В случае переходных металлов (по Пирсону они относятся большей частью к «промежуточным» и «мягким» кислотам) этот эффект частично зависит и от энтальпийного вклада. Таким образом, и в примере с хелатным эффектом видны соответствия с классификациями, рассмотренными выше. Если идею о твердофазном комплексообразовании дополнить представлениями о пространственно-ориентированных сорбционных центрах в микроскопических каналах сорбента, то очевидно, что образование связей с такими центрами (а ион сорбата их может образовать несколько) должно приводить к возникновению именно замкнутого цикла, если принять во внимание полимерную природу матрицы-полианиона. Роль доноров будут при этом выполнять атомы матрицы, находящиеся в составе функциональной груп-

пы (локуса, ФГ). Например, модель ФГ для поликремниевой кислоты SiO^- , алюмосиликатов $(\text{AlOSi})^-$ и т. д. [5, с. 194]. В целом, весь процесс сорбции сведется к тем же самым «ступеням химизма», что и при образовании внутрикомплексного соединения в растворе: дегидратация иона сорбата и образование связей с ФГ сорбента; при этом характер данных связей будет зависеть от природы атомов сорбата и ФГ. На языке термодинамики главными факторами, определяющими специфичность ионообменника, будут разность гиббсовых энергий взаимодействия ионов сорбата с водой и разность энергий взаимодействия их с ФГ (Эйзенман [5, с. 192]).

Запишем реакцию (1) в общем виде:



для простоты полагая, что обменивающиеся ионы однозарядны (черта снизу означает принадлежность к твердой фазе). Тогда

$$\Delta G^\circ_{\text{M}_1/\text{M}_2} = G_{\text{M}_2}^{\text{гидр}} - G_{\text{M}_1}^{\text{гидр}} - \underline{G}_{\text{M}_1} - \underline{G}_{\text{M}_2} = -RT \ln K_{\text{M}_1/\text{M}_2},$$

где $\Delta G^\circ_{\text{M}_1/\text{M}_2}$ — итоговое изменение стандартной свободной энергии Гиббса при ионном обмене; $G_{\text{M}_1}^{\text{гидр}}$ и $G_{\text{M}_2}^{\text{гидр}}$ — парциально-молярные гиббсовы энергии гидратации ионов M_1^+ и M_2^+ ; $\underline{G}_{\text{M}_1}$ и $\underline{G}_{\text{M}_2}$ — то же для взаимодействия ионов с ионитом.

Термодинамическое объяснение в данном случае безукоризненно, но лишено той наглядной образности, которая свойственна моделям химизма, а тем более — механизма.

Если ионы переходных элементов вносят энтальпийный вклад в хелатный эффект и тем самым увеличивают его по сравнению с ионами непереходных элементов даже с близким значением ионного потенциала, то и специфическая сорбция ионов переходных элементов (в частности, одновалентных Ag^+ , Cu^+ , Tl^+), по-видимому, будет ярче проявляться, если в полианионе сорбента будут присутствовать атомы «мягких» оснований. Например, медь (+1) и натрий (табл. 2) обладают практически совпадающими значениями ионных радиусов и ионных потенциалов, но их поведение в сорбционных системах заметно различно.

Концепция кислотно-основного взаимодействия

Концепция сводится к следующему: «Катион макрокомпонента со слабовыраженной щелочностью обменивается на более щелоч-

ной. Если катион твердой фазы — менее сильная кислота по сравнению с катионом микрокомпонента, то его захват будет уменьшаться или вообще не иметь места».

Таблица 2

Ионные радиусы и ионные потенциалы некоторых элементов

Элемент, Э	Порядковый номер	Радиус иона (\AA), r_i	Ионный потенциал $\phi = Z/r_i$
Li	3	0,68 0,68	1,47
Na	11	0,97 0,98	1,03
K	19	1,33 1,33	0,75
Rb	37	1,47 1,49	0,66
Cs	55	1,67 1,65	0,58
Cu	29	0,96 0,98	1,04
Ag	47	1,26 1,13	0,76
Au	79	1,37 1,37	0,73
Tl	81	1,47 1,36	0,66

Примечание. Верхняя строка значений радиусов по [10], нижняя — [11].

Эта концепция находится в хорошем согласии со всеми рассмотренными выше «экскурсами», но, разделяет недостатки всякой слишком абстрактной теории.

Тем не менее, эти взгляды имеют право на существование, как и любые другие, выдвинутые с достаточным основанием. Можно сказать, что «любой подход правилен в границах его применимости, и поэтому следует знать основные положения всех подходов» [9, с. 199].

Наиболее абстрактные принципы и соотношения, хотя и содержат в своих основах все частные случаи и конкретные картины, в принципе выводимые дедуктивно, сами по себе очень бедны актуальным содержанием (можно говорить только о богатом потенциальном содержании). Поэтому никакие абстракции не могут заменить собою

более детальные представления, такие, как ионный обмен, координационная сополимеризация, молекулярная сорбция и т. д. Вообще говоря, все химические процессы можно свести к перемещению, соединению и распаду молекул, что, вероятно, и есть «наивысший уровень абстрагирования». Но нельзя утверждать, что только в этом и состоит все многообразие химических явлений.

Таким образом, природа координационного эффекта должна стать более понятной: здесь выявляется самое существенное различие в химической связи ионов, внешняя оболочка которых изоэлектронна атомам инертных газов, и ионов, имеющих некоторое число d -электронов вне этих оболочек. Кроме того, различие энтропийного и энтальпийного вкладов в сорбционный эффект заставляет придавать значение пространственному расположению «сорбционных центров» в сорбентах, так как в ряде случаев координационный эффект может быть сведен к этим стерическим особенностям. Не следует отождествлять роль стерических факторов, объясняющих цеолитный эффект, и ту долю координационного, которая объясняется энтропийным вкладом. И тот, и другой эффекты проявляются тогда, когда становится более вероятным тесный контакт иона сорбата с «сорбционными центрами» (донорными атомами полианиона матрицы), находящимися в ФГ, на «внутренних стенках» каналов сорбента. Успешность этого контакта при заданном сорбенте зависит как от размеров иона сорбата, так и от пространственного расположения донорных атомов. Поэтому разумно (хотя этот вопрос дискуссионный) цеолитный эффект в его самом «чистом» виде относить за счет размера сорбирующихся ионов (он все равно будет проявляться при любой стереохимии сорбционных центров), а энтропийный вклад координационного эффекта — за счет пространственной конфигурации этих центров.

2.2.5. Аппликационный эффект [12]

Суть аппликационного эффекта легче усвоить, перечислив операции во время синтеза: если неорганический сорбент синтезировать в присутствии будущего сорбата, который в данной роли называется апплицентом, а затем после синтеза этот сорбат удалить с помощью приемов регенерации, то полученный таким образом сорбент приобретает повышенную специфичность к данному сорбату. Поскольку все

эти операции с сорбентом не могут изменить природу сорбционных центров (если допускать возможность полного удаления апплицента), то аппликационный эффект следует объяснять только стерическими и стереохимическими причинами, а в термодинамическом плане сводить его только к энтропийному вкладу. Но если считаться с невозможностью полной отмывки апплицента после синтеза, то все новые свойства сорбента нужно объяснять изменением (хотя бы частичным) не только конфигурации, но и природы сорбционных центров. Такие явления в литературе отмечены [4] (их называют легированием и модифицированием), они представляют собою некую переходную ступень к смешанным сорбентам. При этом хотя бы частично «переродившиеся» центры сорбции (при легировании или модифицировании) могут в дальнейшем выполнять роль «затравок» для образования сорбентом собственной фазы в теле коллектора (сегрегация) при протекании сорбционного процесса.

2.2.6. ΔПР-эффект

Понятия *ионного обмена* и *гетерогенной ионообменной реакции* в теории сорбции различаются. Первый термин относится к описанию только тех явлений, которые не распространяются на полианион (для катионитов) или поликатион (для анионитов), т. е. происходят в пределах пространства, занятого противоионами (или на электрохимическом языке — во вторичной обкладке двойного электрического слоя). Второй термин относится к процессам, которые сопровождаются превращением одного вещества в другое, т. е. к процессам, которые обязательно затрагивают ионы самой матрицы. В то же время начальные стадии этой реакции, которые протекают с участием микрокомпонентов, но еще не приводят к заметному возникновению признаков нового вещества, в классической радиохимии рассматриваются отдельно, составляя одну из разновидностей первичной адсорбции, так называемую первичную ионообменную адсорбцию. Вольхин предложил термин ГИОР (гетерогенная ионообменная реакция) как обозначение процесса между ионами осадка и ионами, находящимися в растворе, идущего в сторону образования осадка с меньшим значением ПР. В начальных стадиях этот процесс еще сохраняет общие признаки явления, которое в самой общей формулировке называется сорбци-

ей, но в самом крайнем, предельном проявлении сводится к полному «перерождению» одного вещества в другое. При этом данные вещества в общем случае могут образовывать друг с другом твердый раствор, а могут быть в фазовом отношении и чужеродными.

В зависимости от значения ПР плохо растворимые соединения различных классов (гидроксиды, сульфиды, сульфаты, карбонаты и т. д.) можно расположить в ряды в соответствии с возрастанием показателя $pPR = -\lg PR$. Например, для сульфидов со стехиометрией MS можно сделать вывод, что на осадке ZnS ($pPR = 21,6$) будут сорбироваться ионы Pb^{2+} (26,6), Cd^{2+} (26,1), Cu^{2+} (35,2) и Hg^{2+} (51,8).

Если же пропускать растворы солей перечисленных элементов через колонку с ZnS, то на твердой фазе будут образовываться отдельные зоны, содержащие сульфиды разных элементов. Чем значение ПР сульфида выше, тем ближе к выходу будет располагаться соответствующая ему зона. Вольхин предполагает, что механизм этих реакций является топохимическим. Подобные явления обнаружены и в природных условиях, где стихийно складывающиеся обстоятельства могли приводить к образованию гигантских систем, наподобие фильтрующей хроматографической колонки. При этом при контакте некоторого минерала с раствором, содержащем другие компоненты, могут протекать процессы химического изменения минерала. Одним из результатов этого контакта является образование псевдоморфоз. Данный термин раньше относили только к новообразованию минерала за счет ранее выделившегося (протоминерала) с обязательным сохранением внешней формы, в частности формы кристалла. Но позже этот термин стал восприниматься в расширенном смысле, и сейчас по этому поводу можно встретиться с различными мнениями. Вот одно из наиболее общих определений [13, с. 259]: «Псевдоморфозы — продукты реакции химического и физического изменения индивидов, агрегатов протоминералов и фоссилизации органических остатков с сохранением их формы и в большинстве случаев размера».

Таким образом, ΔПР-эффект совпадает по своей физико-химической сущности с псевдоморфизацией, хотя и не всегда можно что-то определенное сказать в отношении индивида, если переносить это минералогическое понятие на сорбенты, так как гранулы сорбента часто являются рентгеноаморфными фазами. Тем не менее, размеры и внешний вид гранул при осуществлении ΔПР-эффекта чаще всего действительно сохраняются.

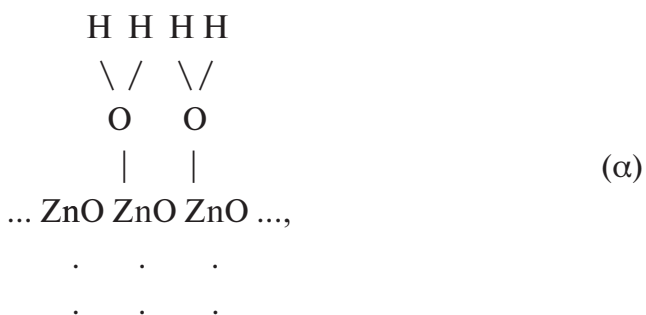
2.2.7. Буферный эффект

Практически любое «нерастворимое» твердое тело, в особенности гетерополярные кристаллы, можно охарактеризовать вполне индивидуальным и конечным значением растворимости (здесь и везде дальше будем считать, если это специально не оговорено, что речь идет о растворимости в воде при $\text{pH} = 7$). Для ионопостроенных кристаллов такой характеристикой служит произведение растворимости. Тем не менее, большинство современных теорий и гипотез, предложенных в отношении полимерных неорганических сорбентов, обычно не рассматривают их собственную растворимость.

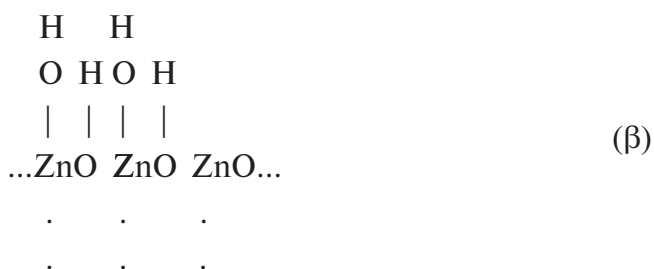
Встречаются сорбенты, проявляющие хорошие технологические качества, несмотря на то, что они обладают заметной растворимостью, например оксид цинка, который, реагируя с водой, непременно будет гидратироваться и гидролизироваться, начиная с поверхности, вплоть до $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ($\text{ПР} \approx 10^{-14} - 10^{-13}$ при 18°C). При этом говорят, что система $\text{ZnO} - \text{H}_2\text{O}$ обладает «буферными свойствами» с $\text{pH} \approx 4$. Это можно объяснить амфолитным поведением соответствующего гидрата $\text{ZnO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Представим твердую поверхность ZnO в виде чередующихся атомов цинка и кислорода:



Тогда образ гидратированной поверхности будет таков:

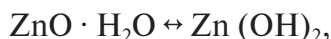


а образ гидроксированной поверхности



Реальная картина представляет собой стационарное динамическое равновесие между этими двумя состояниями (α и β), т.е. то, что называется таутомерией.

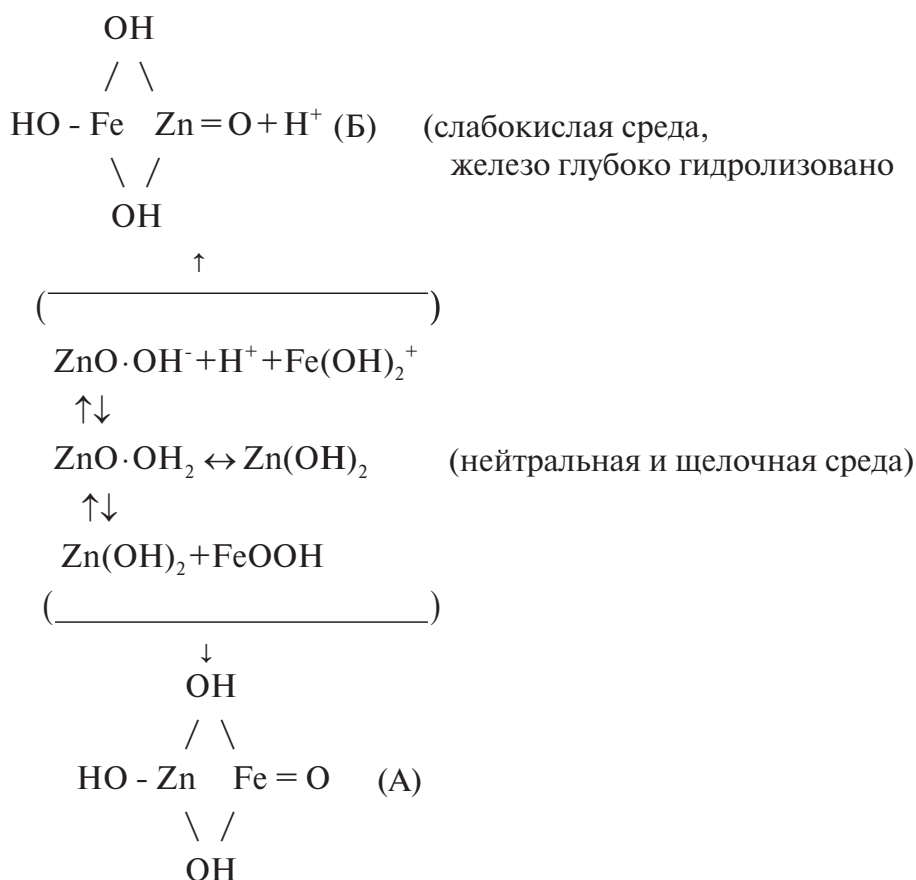
ОН- группы, появившиеся на поверхности ZnO, способны функционировать амфолитно, и в пределах растворимости ZnO гидратированные и гидролизированные его формы, находясь в таутомерном равновесии



создают устойчивый сдвиг значения рН, так как цинк вследствие определенности величины растворимости ZnO будет находиться в растворе всегда в одной и той же концентрации. Если в такой системе будут присутствовать ионы железа (+3) и алюминия, то гидроксид железа на поверхности раздела фаз выделится, а алюминий — нет. Картина станет понятней, если принять во внимание, что рН начала осаждения гидроксида железа 2,3, а у алюминия ≈ 4 ; в то же время нижние границы рН полного осаждения у них соответственно 4 и 5. Подобрав другой сорбент, с другим буферным рН, можно выделить из раствора и алюминий.

В предложенном объяснении оксиду цинка отведена пассивная роль регулятора рН, а удаление железа из раствора объясняется тем, что образуется и на границе раздела фаз выделяется фаза его гидроксида. Очевидно, что такое объяснение станет невозможным, если рассмотреть систему с низкой концентрацией железа, не достаточной для образования осадка. В этом случае можно привлекать для объяснения следующие процессы, проходящие в растворе (смотри ниже). Структуры димеров А и Б также находятся в отношении таутомерии друг к другу, как и состояния поверхности ZnO α и β . Здесь: а) исходная система без сорбата; б) и в) введена соль железа (+3), причем в случае «б» гидролиз еще полностью не прошел ($\text{pH} < 4$). Как видно из схемы, здесь есть место и для концепции ионного обмена, и для амфотерности, и для координационной сополимеризации (А. И. Новиков), и для кислотно-основного взаимодействия (В. И. Плотников), и даже для таутомерии (Ингольд), то есть буферный эффект сводится к уже известным химизмам и не составляет в этом отношении чего-то нового по сравнению с явлениями, рассмотренными раньше, за исключением постоянства рН. Поэтому термин «буферный эффект» должен остаться в классификации сорбционных явлений, только понятие «эффект»

следует относить не к химизму выделения компонентов из раствора, а к факту саморегулирования pH, потому что сам факт сорбции хорошо объясняется с помощью ранее рассмотренных представлений. Из этой же схемы видно, что подобные явления могут быть положены в основу поверхностного модифицирования сорбентов, что и было в свое время осуществлено [4, с. 33].



2.2.8. Δφ-эффект

Под Δφ будем понимать разность редокс-потенциалов сорбента и сорбата. Дело в том, что атомы многих элементов могут существовать в виде ионов различной зарядности, например Ti^+ и Ti^{3+} . То же самое можно сказать и о сорбентах. Донорные атомы в локусах могут быть представ-

лены одним и тем же элементом, но в разных степенях окисления. Например, в смешанных гексацианоферратах железо может быть в степени окисления +2 и +3. При контакте сорбента и сорбата помимо ионообменных и сорбционных процессов может осуществиться обычная окислительно-восстановительная реакция. В этом случае степень окисления элемента в сорбенте и растворе будет различна.

Цезий образует в растворе ионы только одного вида, Cs^+ , но таллий может существовать в других степенях окисления. Поэтому смесь ионов щелочных металлов (включающую цезий) легко освободить от присутствующего в ней одновалентного таллия, окислив последний. Таллий (+3) обладает существенно иными физико-химическими свойствами и для его селективного извлечения нетрудно подобрать метод.

2.3. Молекулярная сорбция

Теория молекулярной сорбции неэлектролитов из растворов — достаточно развитое учение, но на сильные электролиты (каковыми являются большинство солей щелочных металлов) данная теория не может быть безоговорочно распространена. Рассмотрим это явление сперва с самых общих позиций. В раствор электролита вносится сорбент, обладающий способностью молекулярно сорбировать электролиты, после чего концентрация этого электролита в растворе уменьшается. Наблюдается уменьшение концентрации не какого-либо иона, а именно электролита в целом. Появление сорбента в растворе не может повлиять на константы диссоциации электролита. Следовательно, тот факт, что катионы и анионы электролита ушли из раствора одновременно, кооперированно, можно в самом общем случае истолковать как сорбцию этих катионов и анионов по независимым химизмам, но эквивалентно по отношению друг к другу. Вопрос о том, находятся ли после этого акта катионы и анионы электролита в сорбенте в районе одних и тех же ФГ в ассоциированном состоянии, открыт. Закономерности пребывания электролита в водном растворе и в твердой фазе сорбента различны и не исключено, что изменение диэлектрической проницаемости, стехиометрических факторов и т. д. по сравнению с раствором может привести к возрастанию вероятности ассоциирования ионов электролита в твердой фазе.

Из этого рассуждения следует, что такой сорбент может быть: а) молекулярным сорбентом (если ассоциация ионов электролита происходит в районе одного и того же сорбционного центра) или б) амфолитом (если ионообменная сорбция происходит с участием разных ФГ, часть которых принадлежит катионитным функциональным группам, а другая, эквивалентная часть, — анионитным). В случае (б) сорбция должна сопровождаться ионообменными процессами, которые приводят к изменению в общем случае состава раствора. То есть, электролит $M'A'$, являясь сорбатом, поглощается сорбентом, который функционирует как амфолит, и при этом в растворе появляется эквивалентное количество вещества $M''A''$, где M'' и A'' — соответственно катион и анион, прежде находившиеся в составе твердой фазы. Предположение (б) является маловероятным, т. к. от функциональных групп амфолита по этой версии потребовалась бы «согласованность» в осуществлении ионного обмена с компонентами раствора M' и A' , а это в общем случае невозможно сделать для произвольного сочетания ионов M' , M'' , A' и A'' : в действительности каждый ион имеет собственное сродство к сорбционным центрам и поэтому вряд ли одновременная сорбция M' и A' на всем протяжении процесса будет строго эквивалентной. Но последнее требование — и есть признак молекулярной сорбции. Поэтому ее осуществление по схеме (б) следует признать событием маловероятным. Возвратившись к варианту (а), отметим, что в радиохимической литературе можно указать на некоторый прототип молекулярной сорбции электролита, который представляет собой самостоятельный процесс, не сводимый во всех своих чертах ни к одному из химизмов рассмотренных ранее. Это первичная потенциалоопределяющая сорбция, которая, если сопоставлять ее с классификацией химизмов, ближе всего подходит к рубрике координационного эффекта. Хотя первичная потенциалоопределяющая сорбция (ППС) изучена была в основном на гетерополярных кристаллах, а в круг данного обсуждения включены, как правило, неорганические полимеры, не следует слишком резко разграничивать эти классы твердых тел. Существуют взгляды, согласно которым такие типичные гетерополярные кристаллы, как труднорастворимые сульфиды, можно отнести к неорганическим полимерам.

Известным примером ППС является адсорбция ионов Ra^{2+} на кристаллах сульфата свинца (II). Ионы радия «надстраивают» решетку твердой фазы, занимая те места, которые занимал бы Pb^{2+} , если бы

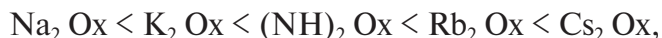
кристалл продолжал расти. Радий в данном случае выступает как ион, изоморфный двухвалентному свинцу. В данном случае связь радия с осадком обеспечивается за счет межмолекулярных сил близкого действия, которые тождественны в данном случае силам координационной связи в RaSO_4 (а нужно сказать, что электронографические данные даже для сульфата цезия Cs_2SO_4 , хорошо растворимой соли, позволяют давать интерпретацию в рамках классической ковалентной структуры [14, с. 230]. Здесь употребляется термин «первичная адсорбция», хотя в общем случае имеет место сорбция. Но гетерополярные кристаллы, как правило, характеризуются хорошо выраженной поверхностью и слабой склонностью к адсорбции на внутренних стенках микроканалов (не в пример гранулам неорганических полимеров).

Сам по себе размер ППС обычно бывает небольшим, так как малая емкость поверхности не способствует адсорбции (чем совершеннее кристаллы сорбента, тем ниже емкость) и возникает кулоновское взаимное отталкивание ионов сорбата вследствие роста заряда поверхности. Именно поэтому адсорбция заряженных ионов не может характеризоваться большой емкостью. Заряд, возникший на поверхности вследствие адсорбции, создает определенный потенциал, в поле которого противоположно заряженные ионы будут испытывать кулоновское притяжение. Часть этих ионов будет находиться в плотном (молекулярном) контакте с первично адсорбированными, представляя собою картину, которая называется плотной (гельмгольцевой) частью двойного электрического слоя. Если теперь распространить представления о ППС с гетерополярных кристаллов на неорганические полимеры, где существует либо полианион, либо поликатион, то двойной электрический слой в таких объектах можно будет представлять в виде трехмерной композиции фиксированных (первично сорбированных) ионов одного знака и более подвижных (но располагающихся вблизи первых) ионов противоположного знака.

Это сочетание первично и вторично сорбированных ионов электролита в районе одной ФГ и можно представлять как молекулярную сорбцию. Упомянутое выше допущение, что часть вторично сорбированных ионов будет находиться в плотном гальмгольцевом слое (что соответствует ассоциированному комплексу), а часть — в более хаотичном, диффузном, не противоречит представлениям о сорбированных молекулах. Поскольку сорбированные молекулы имеют меньшие степени свободы, чем находящиеся в растворе, то их диссоциация

(что является обязательным признаком любого электролита) протекает только в пределах двойного электрического слоя, в то время, как несорбированные молекулы, диссоциируя, могут образовывать ионы в любой точке той части системы, которая занята раствором. В связи с этим можно даже предложить следующее образное высказывание: «Двойной электрический слой на гетерополярных кристаллах можно истолковывать в ряде случаев как следствие диссоциации молекулярно-адсорбированного электролита».

Возвращаясь к молекулярной сорбции солей щелочных элементов и аммония, отметим, что наиболее приемлемыми сорбентами для этой цели зарекомендовали себя смешанные ферроцианиды. В этих системах действительно была замечена одновременная сорбция катионов и анионов [3]. При этом катионы щелочных металлов занимали места в кристаллической решетке подобно тому, как это происходит при ионном обмене (кстати сказать, ППС бывает не только «сверхстехиометрическая», но и на дефектах решетки, как и в данном случае). Поскольку катионы входят в ячейки кристаллической решетки, то на них тем самым могут распространяться цеолитный и ситовой эффекты. Например, при молекулярной сорбции оксалатов щелочных металлов ферроцианидом никеля установлен такой же ряд средств, что и при ионном обмене ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ обозначим как Ox^{2-}):



а оксалат тетраэтиламмония $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{Ox}$ этим сорбентом не поглощается вследствие ситового эффекта. В явлении молекулярной сорбции есть место и координационному эффекту. В системах с ферроцианидными сорбентами он наблюдается по отношению к анионам сорбируемых солей. Чем менее специфичен этот эффект, тем менее вероятной становится молекулярная сорбция солей с ионами более легких щелочных металлов. В соответствии с этим может изменяться и коэффициент разделения солей этих металлов.

2.4. Порядок выполнения работы

Готовят исходные растворы хлорида натрия с концентрацией $5 \cdot 10^{-2}$, 10^{-1} , $5 \cdot 10^{-1}$, $2 \cdot 10^{-1}$, $7 \cdot 10^{-1}$ моль/л, содержащие по 10^{-7} моль/л стабильного цезия. В качестве радиоактивного индикатора используется изотоп

цезия-137 ($T_{1/2} = 30$ лет). Отбирают пробы по 0,5 мл для определения исходной скорости счета.

Сорбенты: сильно кислотный катионит КУ-2 (масса навески $m = 100$ мг); тонкослойный неорганический сорбент НКФ-Ц, представляющий собой гранулированную целлюлозу, покрытую слоем ферроцианида никеля — калия $\text{KNi}_{1,5}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, масса навески $m = 20$ мг.

В пробирки (10 шт.), объемом 40 мл, отбирают по 10 мл каждого раствора, вносят навеску сорбента. Пробирки устанавливают на магнитную мешалку и перемешивают в течение 0,5 часа. Затем из каждой пробирки отбирают через насадку 2 пробы по 0,5 мл равновесного раствора, сушат и измеряют активность. Все измерения проводят по β -счету. Время измерения 1 мин. Результаты измерений сводят в табличную форму. По результатам измерения рассчитывают степень сорбции S , коэффициент распределения K_d . Результаты расчетов сводят в табличную форму. Строят зависимости коэффициента распределения от концентрации натрия в растворе в координатах « $\lg K_d - \lg C_m$ ».

Результаты измерений

№ п/п	$I_{\text{исх}}$, имп/мин	$I_{\text{исх}} - \Phi = I_0$, имп/мин	$I_{\text{равн}}$, имп/мин	$I_{\text{равн}} - \Phi = I_k$, имп/мин
1				
2				
...				

Результаты расчетов

№ п/п	C_m , моль/л	$\lg C_m$	$S = (I_0 - I_k)/I_0$	$K_d = \frac{S}{1-S} \cdot \frac{V}{m}$	$\lg K_d$
1					
2					
...					

Полученные зависимости обрабатывают методом наименьших квадратов. Делают предположение о механизме сорбции и специфичности и селективности изучаемых материалов по отношению к цезию. Подобного рода зависимости изображены на рис. 2, а. С их помощью могут быть легко выбраны условия разделения щелочных элементов (рис. 3).

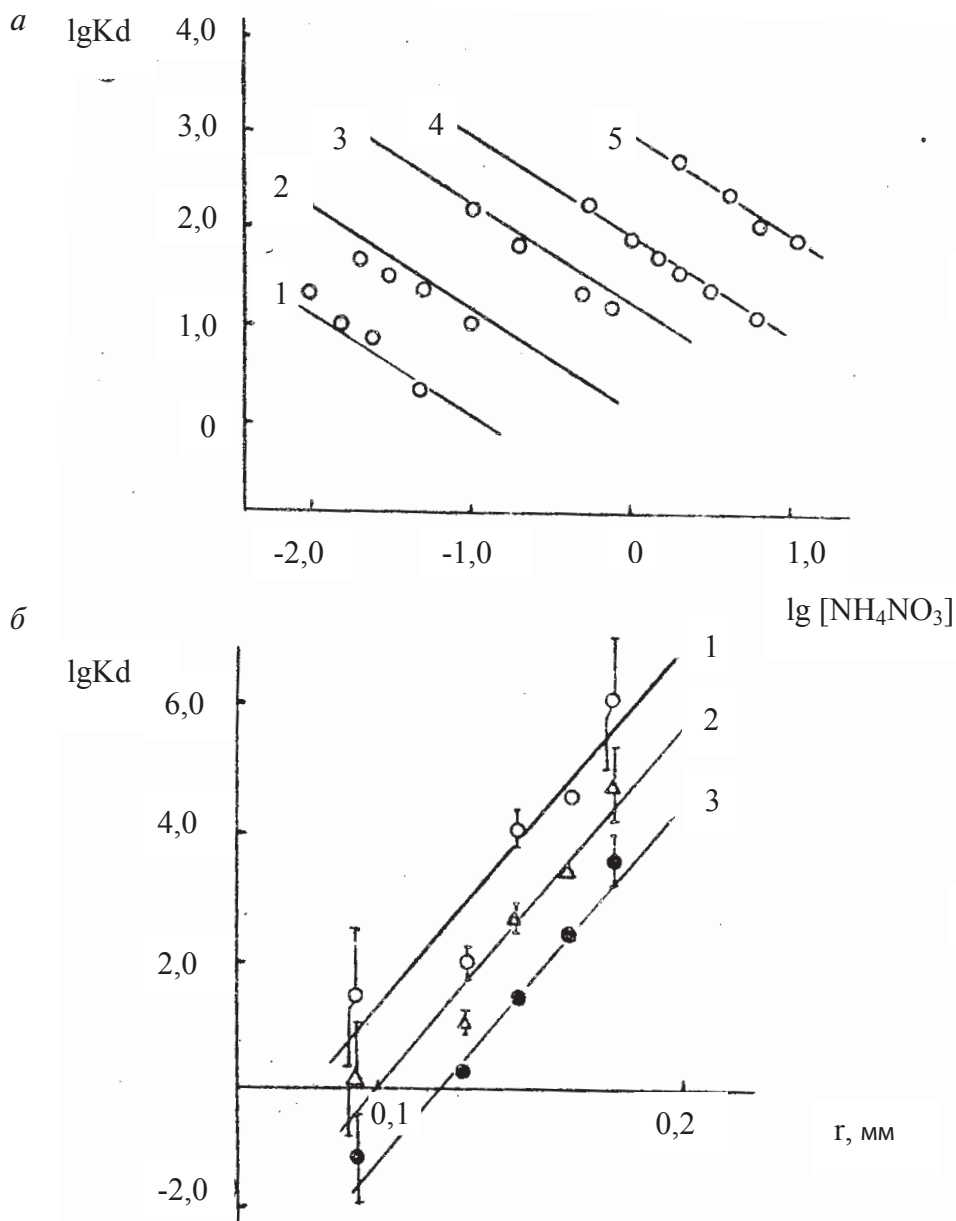


Рис. 2. Зависимость коэффициента распределения щелочных металлов от концентрации нитрата аммония (а): 1 — Na^+ ; 2 — K^+ ; 3 — Rb^+ ; 4 — Cs^+ ; 5 — Fr^+ ; ионных радиусов (б): $[\text{NH}_4\text{NO}_3] = 0,01$ моль/л (1), 0,1 моль/л (2), 1 моль/л (3)

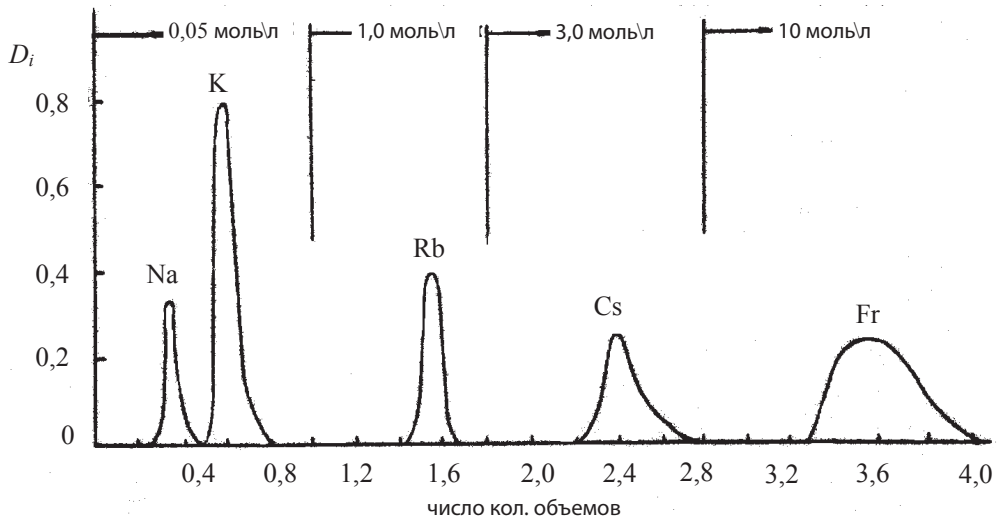


Рис. 3. Раздельное элюирование катионов щелочных металлов из тонкослойного ферроцианида цинка растворами азотнокислого аммония

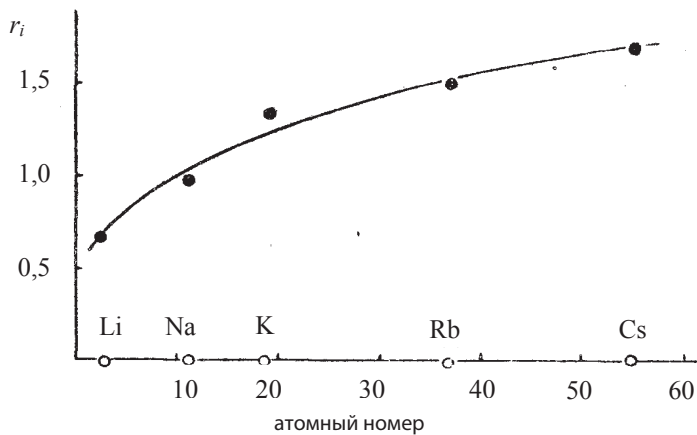


Рис. 4. Зависимость размера ионного радиуса (Å) щелочных металлов от порядкового номера в Периодической системе. Элементы: литий, натрий, калий, рубидий, цезий

Библиографический список

1. Анорганикум / Г. Блументаль [и др.]. — М. : Мир, 1984. Т 1.
2. Кребс Г. Основы кристаллохимии неорганических соединений / Г. Кребс. — М. : Мир, 1971.
3. Вольхин В. В. Гранулированные неорганические сорбенты и их применение в технологии соединений щелочных элементов / В. В. Вольхин // Редкие щелочные элементы. — Пермь : Изд-во Пермского педагогического института, 1969.
1. Неорганические сорбенты. Ионный обмен/В. В. Вольхин [и др.]. — М. : Наука, 1981.
2. Иониты в химической технологии / Л. К. Архангельский [и др.]. — Л. : Химия, 1982.
3. Рекомендации по терминологии в области сорбции и соосаждения // Журн. Аналит. химия, 1978. Т. 33, № 1.
4. Пирсон Р. Правила симметрии в химических реакциях / Р. Пирсон: пер. с англ. — М.: Мир, 1979.
5. Басоло Ф. Механизмы неорганических реакций / Ф. Басоло, Р. Пирсон : пер. с англ. — М. : Мир, 1971.
6. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность / Дж. Хьюи : пер. с англ. — М. : Химия, 1987.
7. Пенкаля Т. Очерки кристаллохимии / Т. Пенкаля. — Л. : Химия, 1974.
8. Бокий Г. В. Кристаллохимия / Г. В. Бокий. — М. : Изд-во МГУ, 1960.
9. Сухарев Ю. И. Неорганические иониты типа фосфата циркония / Ю. И. Сухарев, Ю. В. Егоров. — М. : Энергоатомиздат, 1983.
10. Григорьев Д. П. Онтогенез минералов (индевиды) / Д. П. Григорьев, А. Г. Жабин. — М. : Наука, 1975.
11. Харгиттаи. Структурная химия соединений серы / Харгиттаи ; пер. с англ. — М. : Наука, 1986.
12. Извлечение цезия из растворов солей его аналогов и их разделение с помощью неорганических сорбентов: метод. указания / Ю. В. Егоров [и др.]. — Свердловск : УПИ, 1989.
13. Поляков Е. В. Реакции ионно-коллоидных форм микрокомпонентов и радионуклидов в водных растворах / Е. В. Поляков. — Екатеринбург : УрО РАН, 2003.

3. Исследование состояния $^{234}_{90}\text{Th}(\text{UX}_1)$ в водном растворе сорбционным методом

3.1. Общие положения

Под термином «состояние» в радиохимии подразумевается совокупность всех форм, образованных радионуклидом в водном растворе. К ним относятся: а) простые акваионы; б) ионные пары или внешнесферные комплексы; в) комплексные ионы, образованные центральным ионом (M^{z+}) и лигандами (L^{n-}), причем лиганды могут быть одинаковой или различной химической природы; г) мооядерные продукты гидролиза; д) полиядерные гидроксокомплексы; е) гетерополиядерные гидроксокомплексы; ж) истинные радиоколлоиды; з) псевдорadioколлоиды. В том случае, когда микрокомпонент в растворе представлен несколькими формами, его поведение в любых технологических операциях (сокристаллизация, соосаждение, адсорбция, ионный обмен, экстракция, электролиз и т. д.) можно предсказать, зная все его формы и характер их взаимодействия между собой. Такая информация для реальных систем часто бывает неполной. Дополнительные сведения о состоянии микрокомпонента можно получить различными путями. Ниже рассматривается сорбционный метод исследования состояния микроколичеств веществ в водном растворе.

1. Сорбат-микрокомпонент представлен единственной формой (например, простой акваион M_{aq}^{z+}). В этом случае его сорбционное поведение описывается законом Генри:

$$C_c = K_d \cdot C_p. \quad (1)$$

где C_c и C_p — равновесные концентрации микрокомпонентов в твердой и жидкой фазах, соответственно мг/г и мг/мл; K_d — коэффициент распределения (постоянная Генри), мл/г.

Введем обозначения: m — масса сорбента; X_c — масса сорбированного микрокомпонента (заметим, что всегда $X_c \ll m$); X_p — масса сорбата в равновесном растворе; V — объем раствора, затем преобразуем выражение (1):

$$C_c = X_c/(m + X_c) \approx X_c/m; C_p = X_p/V. \quad (2)$$

Тогда

$$X_c/m = K_d \cdot X_p/V.$$

Отношение X_c/X_p назовем сорбционным отношением (ε), а отношение m/V — удельной массой — $[m]$, тогда

$$\varepsilon = K_d [m]. \quad (3)$$

Величина ε легко определяется экспериментально — она представляет собой отношение абсолютных количеств сорбированного и оставшегося в растворе микрокомпонента, т. е.

$$\varepsilon = S/(1 - S), \quad (4)$$

где S — сорбция в долях единиц.

Прологарифмировав выражение (3), получим

$$\lg \varepsilon = \lg K_d + \lg [m]. \quad (5)$$

Угловой коэффициент касательной к любой точке изотермы (5) в координатах « $\lg \varepsilon$ — $\lg [m]$ » будет иметь вид

$$\partial \lg \varepsilon / \partial \lg [m] = \partial \lg K_d / \partial \lg [m] + \partial \lg [m] / \partial \lg [m] = \partial \lg K_d / \partial \lg [m] + 1. \quad (6)$$

Очевидно, что для моносортного сорбата величина генриевской постоянной вообще не зависит от удельной массы сорбента, т. е.

$$\partial \lg K_d / \partial \lg [m] = 0.$$

Тогда можно сформулировать следующее правило: если сорбат моносортной, то изотерма сорбции в координатах: « $\lg \varepsilon$ — $\lg [m]$ » выразится прямой линией с угловым коэффициентом, равным единице. (Очень важно, что обратное суждение должно содержать ограничение: «Если угловой коэффициент изотермы с координатами « $\lg \varepsilon$ — $\lg [m]$ » равен 1, то, *может быть*, этот сорбат моносортной»).

2. Сорбат-микрокомпонент представлен несколькими разносорбирующимися (в т. ч. и несорбирующимися) сортами, между которыми

имеется подвижное равновесие, быстро восстанавливающееся в случае убыли какой-либо из форм. Такой сорбат называется неоднородным (полисортовым, сложным) лабильным сорбатом.

Его принципиальная схема:



Для такого сорбата характерно то, что каждый сорт (i) будет характеризоваться собственными значениями K_i и ϕ_i , где K_i — сортовая генриевская постоянная, ϕ_i — доля i -сорта в растворе, причем при постоянной ионной силе раствора, pH и неизменной природе сорбента и K_i , и ϕ_i будут постоянными величинами.

Основные сорбционные характеристики неоднородного сорбата будут уже обобщенными характеристиками:

$$\overline{X}_c = \sum_{i=1}^n \overline{X}_{c,i} \text{ и } \overline{X}_p = \sum_{i=1}^n \overline{X}_{p,i},$$

тогда $\overline{K} = \overline{X}_c / \overline{X}_p$ — обобщенное сорбционное отношение;

$$\bar{\varepsilon} = \overline{K} \cdot [m], \quad (7)$$

где $\overline{K} = \sum_{i=1}^n K_i \cdot \phi_i$ — обобщенная константа Генри.

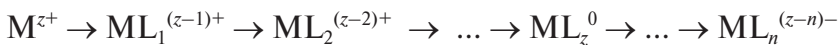
Тогда $\partial \lg \bar{\varepsilon} / \partial \lg [m] = 1 + \partial \lg \overline{K} / \partial \lg [m]$.

Поскольку для лабильной системы K_i и ϕ_i — постоянны и не зависят от $[m]$, то в этом случае $\partial \lg \mu / \partial \lg [m] = 1$, т. к. $\partial \lg \overline{K} / \partial \lg [m] = 0$.

Итак: «Если сорбат неоднородный лабильный, то изотерма сорбции в координатах « $\lg \bar{\varepsilon} - \lg [m]$ » выразится прямой линией с угловым коэффициентом 1 (обратное суждение, как и ранее, нуждается в ограничении).

3. Сорбат-микрокомпонент представлен несколькими разносорбирующимися (в т. ч. и несорбирующимися) формами, между которыми отсутствует подвижное равновесие (или устанавливается гораздо медленнее сорбционного равновесия). Такой сорбат называется неоднородным (полисортовым, сложным) инертным сорбатом.

Его принципиальная схема:



(знак \rightarrow показывает невозможность получения i формы из формы $i+1$).

Как и в ранее рассмотренном случае, каждый сорт будет характеризоваться своими значениями K_i и φ_i , однако значения φ , с изменением $[m]$ уже не будут постоянными. Действительно, если в сорбционной системе все время увеличивать $[m]$, то в процессе сорбции будут вовлекаться все более слабосорбируемые формы и величина $\bar{K} = \sum_{i=1}^n \bar{K}_i \cdot \varphi_i$

будет уменьшаться, т. е. в такой системе:

$$\partial \lg \bar{K} / \partial \lg [m] < 0 \text{ и } \partial \lg \varepsilon / \partial \lg [m] < 1.$$

Вывод: если сорбат неоднороден и инертен, то изотерма сорбции в координатах « $\lg \varepsilon$ — $\lg [m]$ » будет иметь сложный профиль, характеризующийся тем, что при больших значениях $[m]$ угловой коэффициент касательной к изотерме отклоняется от единицы в меньшую сторону.

Конкретные особенности изотермы (общий вид, экстремальные точки, наибольшие значения ε) будут зависеть от многих факторов — числа разноресорбирующихся сортов, их долей, генриевских констант и т. д. Наиболее характерные изотермы в координатах « $\lg \varepsilon$ — $\lg [m]$ » приведены на рис. 1–4.

Истолкование изотермы: 1. Моносортной сорбат; сложный лабильный сорбат. 2. Сложный инертный сорбат. Имеются несорбирующиеся сорта (их доля мала). 3. Сложный инертный сорбат с большой долей несорбирующихся сортов. 4. Сложный инертный сорбат, состоящий из небольшого числа сорбирующихся сортов, резко отличающихся значениями частных генриевских постоянных.

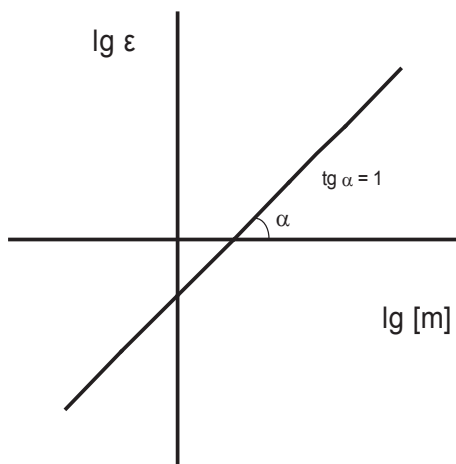


Рис. 1

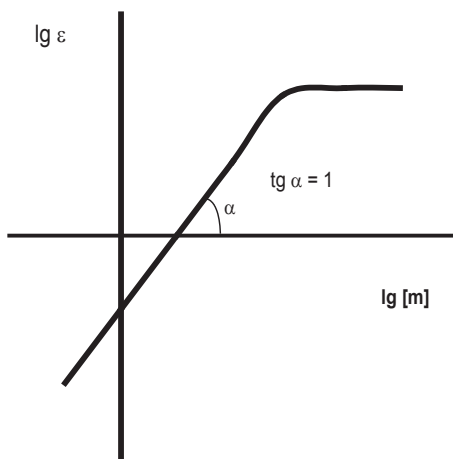


Рис. 2

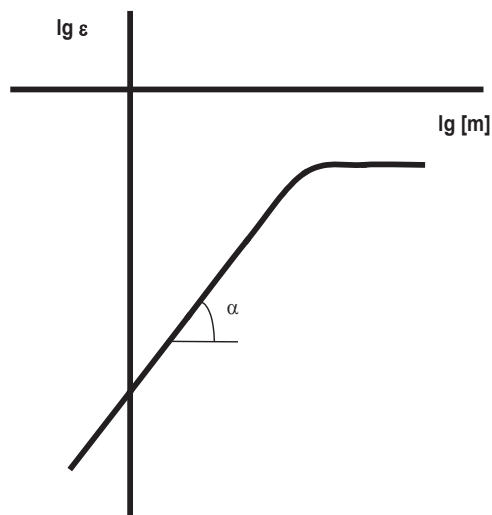


Рис. 3

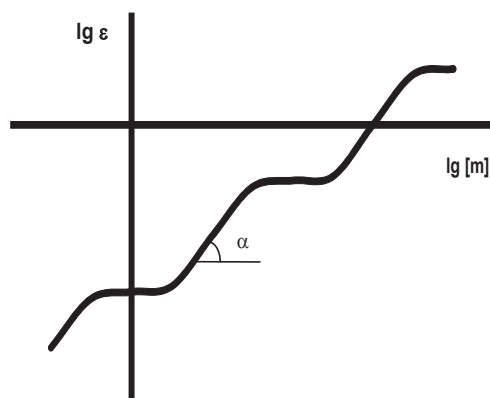


Рис. 4

3.2. Экспериментальная часть

В шесть колбочек наливают 15 мл воды и 5 мл раствора $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, отвешивают навески сорбента в 5, 10, 25, 50, 100, 300 мг, пронумеровывают колбочки и ставят на «болтанку» для перемешивания.

Из оставшейся колбочки отбирают 3 пробы по 0,5 мл раствора и осторожно просушивают под лампой. Полученные сухие пробы измеряют на торцевом или цилиндрическом счетчике (каждую в 2 положениях) и рассчитывают полную исходную активность в имп/мин. По истечении 0,5 часа растворы с сорбентом снимают с «болтанки». Из каждой колбы отбирают 2 пробы по 0,5 мл, начиная с раствора, в котором была наибольшая навеска, сушат и измеряют активность (следить, чтобы при отборе раствора в пробу не попадали частицы сорбента).

Отработанные растворы $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ отдают лаборанту, приводят в порядок рабочее место и обрабатывают результаты эксперимента по следующей схеме:

Проверка пересчетного устройства

Время измерения	Общее число сосчитанных импульсов	Число имп/мин	Погрешность	Доверительная вероятность

Результаты измерения активности

Пробы, №	Время изм., t мин	N , имп	I , имп/мин	$I - \Phi$, имп/мин	S	Погрешность при $\gamma = 0,95$
Фон $I_{\text{исх}}$ $I_{\text{р1}}$...						

Время измерения (измерение активности) — 2 мин; доверительная вероятность — 0,95; число измерений определяется самостоятельно.

Сводная таблица результатов эксперимента

Масса сорбента, мг	$[m]$, г/мл	$\lg [m]$	$\bar{S} = \frac{I_{\text{исх}} - I_{\text{р}}}{I_{\text{исх}}}$	$\bar{\varepsilon} = \frac{\bar{S}}{1 - \bar{S}}$	$\lg \bar{\varepsilon}$	Примечание

По данным формы строят график в координатах $\lg \bar{\varepsilon} - \lg [m]$. На основании полученного профиля изотермы делают заключение о состоянии сорбата в исходном растворе. В том случае, когда полученная изотерма прямолинейна, определяют ее угловой коэффициент ($\text{tg} \alpha$) и величину коэффициента распределения (в мл/г). Для этого можно воспользоваться как выражением $\bar{K} = \frac{S}{1 - S} \cdot \frac{V}{m}$, так и обработкой экспериментальных данных методом наименьших квадратов с одновременным нахождением наиболее достоверных значений и углового коэффициента ($\text{tg} \alpha$) и коэффициента распределения (\bar{K}).

3.3. Вопросы для самопроверки

1. Какие радиоактивные изотопы будут находиться в растворе достаточно «старого» $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$?
2. Активность каких радионуклидов будет фиксироваться по принятой в работе методике измерения (торцевой счетчик, сухая проба)?

3. Как быстро будут накапливаться в уране ближайшие продукты его распада? Какова будет их активность?
4. Что понимают под термином «состояние» микроколичеств радионуклида в водном растворе?
5. Напишите возможные формы состояния UX_1 в слабокислом растворе.
6. В каких условиях (рН, солевой состав) можно ожидать проявления радиоколлоидных свойств UX_1 ?
7. Что произойдет с несорбирующимися сортами лабильного (инертного) сорбата при увеличении $[m]$?
8. Какие технологически важные выводы можно сделать о поведении лабильного (или инертного) сорбата?

Библиографический список

1. Старик И. Е. Основы радиохимии / И. Е. Старик. — Л. : Наука, 1969.
2. Егоров Ю. В. Статика сорбции микрокомпонентов оксигидратами / Ю. В. Егоров. — М. : Атомиздат, 1975.
3. Несмеянов А. Н. Радиохимия / А. Н. Несмеянов. — М. : Химия, 1979.
4. Коробков В. И. Методы приготовления препаратов и обработка результатов измерений радиоактивности / В. И. Коробков, В. Б. Лукьянов. — М. : Атомиздат, 1973.
5. Радиоактивные индикаторы в химии. Основы метода / В. Б. Лукьянов [и др.]. — М. : Высшая школа, 1975.
6. Радиоактивные индикаторы в химии. Проведение эксперимента и обработка результатов / В. Б. Лукьянов [и др.]. — М. : Высшая школа, 1976.
7. Бетенеков Н. Д. Применение метода меченых атомов в химических исследованиях : метод. указания / Н. Д. Бетенеков, В. Д. Пузако, Ю. В. Егоров. — Свердловск : УПИ, 1984.

4. Применение изотопных генераторов для получения короткоживущих радионуклидов

4.1. Общие положения

Для многих прикладных радиохимических целей удобнее применять короткоживущие радионуклиды с периодами полураспада от нескольких минут до нескольких часов. Однако эффективное применение таких изотопов вдали от места их образования (реактор, ускорители) возможно лишь в таких случаях, когда нужный радионуклид является дочерним продуктом другого радионуклида с большим периодом полураспада. Из материнского радионуклида готовят «изотопный генератор», который позволяет многократно получать короткоживущий дочерний радионуклид, отделяя его химически от материнского изотопа. Активность дочернего радионуклида при получении его в данный момент из генератора можно определить по формуле

$$A_2 = [\lambda_2 / (\lambda_2 - \lambda_1)] \cdot A_{01} \cdot e^{-\lambda_1 t} [1 - e^{-(\lambda_2 - \lambda_1)\tau}], \quad (1)$$

где A_2 — активность дочернего радионуклида, находящегося в генераторе в данный момент; A_{01} — начальная активность материнского радионуклида в момент зарядки генератора или в момент начала отсчета времени; t — время, прошедшее с начала отсчета до настоящего момента; τ — время, прошедшее с момента предыдущего отделения дочернего радионуклида от генератора до настоящего времени (предполагается, что при этом дочерний радионуклид удаляется полностью); λ_1 и λ_2 — постоянные распада соответственно материнского и дочернего радионуклидов.

После отделения дочернего радионуклида его активность в генераторе возрастает со временем по законам накопления дочерней активности и достигает максимума при

$$\tau_m = \ln (\lambda_2/\lambda_1)/(\lambda_2 - \lambda_1), \quad (2)$$

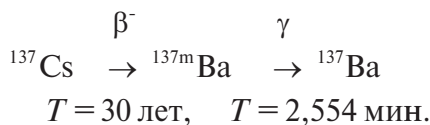
а затем убывает в соответствии с формулой (1). Отношение активностей дочернего радионуклида и материнского выражается следующим образом:

$$A_2/A_1 = [\lambda_2/(\lambda_2 - \lambda_1)] [1 - e^{-(\lambda_2 - \lambda_1)\tau}]. \quad (3)$$

В момент времени, отвечающий максимуму активности дочернего радионуклида, $A_2 = A_1$. В дальнейшем отношение A_2/A_1 возрастает со временем τ и стремится к предельному значению

$$(A_2/A_1)_{\text{пред.}} = \lambda_2/(\lambda_2 - \lambda_1).$$

В большинстве случаев изотопный генератор представляет собой колонку, заполненную специально подобранным веществом (насадкой), в верхней части которой фиксирован материнский нуклид. Пропуская через колонку вымывающий раствор, отделяют накопившийся дочерний короткоживущий радионуклид и получают его препарат. Одним из примеров изотопного генератора служит устройство, включающее генетическую пару $^{137}\text{Cs} - ^{137\text{m}}\text{Ba}$. Схему распада можно представить следующим образом:



Предельное отношение $(A_2/A_1)_{\text{пред.}}$ для данной генетической пары практически равно единице, т. к. $\lambda_2 \gg \lambda_1$. Поскольку период полураспада материнского нуклида достаточно велик, то изотопный генератор Ba-137m может служить длительное время без существенного изменения своих радиохимических характеристик.

В качестве насадки для фиксации Cs-137 обычно используют высокоспецифичные к цезию неорганические сорбенты, например ферроцианиды тяжелых металлов и, в частности, ферроцианид никеля — калия. Структура и сорбционные свойства ферроцианидов более подробно рассмотрены в рекомендуемой литературе.

Ba-137m обычно выделяют растворами солей бария, которые используют для получения меченого сульфата бария. Вымывание бария из ферроцианида никеля — калия можно осуществлять также раство-

рами кислот или солей натрия, калия, кальция и др. Частичное вымывание возможно и при промывании водой.

4.2. Необходимые принадлежности

1. Изотопный генератор Ba-137m,
2. Раствор HCl 10^{-1} моль/л,
3. Стекланный стаканчик.

4.3. Порядок выполнения работы

Через изотопный генератор Ba-137m пропускают 20–35 мл раствора соляной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л с максимально возможной скоростью. Фильтрат собирают в стакан. Время окончания этой операции фиксируется. Снимают кривую радиоактивного распада на пересчетном устройстве со сцинтилляционным γ -детектором, по которой для прямолинейного участка кривой « $\ln I - t$ » с помощью метода наименьших квадратов рассчитывают активность короткоживущего радионуклида на момент выделения, определяют период полураспада выделенного препарата, коэффициент корреляции, убеждаются в чистоте препарата. Выжидают время, необходимое для накопления в колонке дочернего радионуклида и повторяют опыт. Сравнивают результаты полученного значения активности дочернего радионуклида на момент выделения. По окончании работы сдают рабочее место лаборанту.

4.4. Библиографический список

1. Старик И. Е. Основы радиохимии / И. Е. Старик. — Л. : Наука, 1969.
2. Егоров Ю. В. Статика сорбции микрокомпонентов оксигидратами / Ю. В. Егоров. — М. : Атомиздат, 1975.

3. Несмеянов А. Н. Радиохимия / А. Н. Несмеянов. — М. : Химия, 1979.
4. Коробков В. И. Методы приготовления препаратов и обработка результатов измерений радиоактивности / В. И. Коробков, В. Б. Лукьянов. — М. : Атомиздат, 1973.
5. Радиоактивные индикаторы в химии. Основы метода / В. Б. Лукьянов [и др.]. — М. : Высшая школа, 1975.
6. Бетенеков Н. Д. Применение метода меченых атомов в химических исследованиях: метод. указания / Н. Д. Бетенеков, В. Д. Пузако, Ю. В. Егоров. — Свердловск : УПИ, 1984.

5. Разделение радионуклидов методами соосаждения и тонкослойной хроматографии

5.1. Общие положения

Соосаждение является частным случаем межфазного распределения. Под межфазным распределением понимают переход части вещества, введенного в одну или несколько фаз гетерогенной системы, в другие фазы этой системы.

Межфазное распределение вещества при выделении и совершенствовании одной или нескольких твердых фаз в жидкости или паре при условии, что распределяющееся вещество не образует собственной твердой фазы, называется соосаждением.

Соосаждение подразделяется на поверхностное и объемное. В первом случае вещество распределяется на или вблизи поверхности выделяющейся или совершенствующейся твердой фазы, во втором случае — в объеме.

Объемное соосаждение при формировании кристаллической твердой фазы называется сокристаллизацией.

Другим частным случаем межфазного распределения является сорбция стабильной твердой фазой, т. е. переход вещества из раствора или пара в (или на) заранее сформированную твердую фазу, совершенствование которой не протекает заметно в течение сорбции. Стабильную твердую фазу называют сорбентом, а распределяющееся вещество сорбатом.

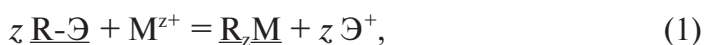
Процессы соосаждения и сорбции неорганическими осадками важны в практическом отношении. Они широко используются для концентрирования, разделения и выделения веществ в различных областях

радиохимии, технологии радиоактивных элементов, радиохимическом анализе, аналитической химии, технологии и анализе материалов современной техники.

Сорбирующие осадки могут быть веществами различной химической природы и их объединяет единственное общее свойство — малая растворимость в водных растворах. Чаще всего используют сульфаты, сульфиды, смешанные гексацианоферраты, фосфаты, карбонаты, фториды и другие труднорастворимые соли, а также гидроксиды.

Процессы соосаждения и сорбции сложны по своему механизму. На величину соосаждения и сорбции одновременно влияют несколько факторов: pH среды, концентрация распределяющегося вещества, природа и концентрация комплексообразующих реагентов, окислителей или восстановителей, время и температура, а при соосаждении еще и порядок смешения реагентов и т. д. В дальнейшем термин «распределяющееся вещество» будет синонимически заменяться понятием «распределяющийся радионуклид», т. к. в большинстве радиохимических задач практикума использованы соли радиоактивных металлов и при этом, как правило, объект радиометрического анализа (радионуклид) и распределяющийся компонент (катион) совпадают. В более сложных случаях нужно иметь в виду, что при использовании и регистрации одного и того же радионуклида, находящегося в различных ионных формах, например, радиоактивной серы в формах S^{2-} и SO_4^{2-} , распределение ионов (S^{2-} и SO_4^{2-}) будет количественно различным.

Разнообразие химических соединений, применяемых в качестве сорбирующих осадков, предопределяет и многообразие свойственных им типов сорбционных процессов. Общепризнанной классификации сорбционных процессов с участием неорганических коллекторов в настоящее время пока не существует. В литературе высказывается даже мнение о невозможности создания общей теории сорбции микрокомпонентов любыми осадками. Наиболее плодотворными, с точки зрения количественного описания сорбционных процессов, оказались теории, в основу которых положены представления об ионообменных свойствах неорганических осадков. Например, реакции катионного обмена могут быть переданы уравнением



где M^{z+} — катион сорбата-микрокомпонента с зарядом z^+ ; R^- — полианион матрицы сорбента (гидроксида, окисульфида, оксифосфа-

та, ферроцианида и т. п.); $\Xi^+ \equiv \text{H}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+$ и т. п. — ионообменивающийся катион, входящий в структуру сорбента (в общем случае может иметь любой заряд x^+). Черта снизу означает принадлежность к твердой фазе.

Неорганическим сорбентам также свойственны и анионообменные реакции:



где $\text{L}^{\mu-}$ — анионы раствора, в том числе анионные формы сорбата микрокомпонента, например, отрицательно заряженные гидроксокомплексы $\text{M}(\text{OH})_N^{\mu-}$, здесь N — координационное число; R^+ — поликатион матрицы сорбента. $\text{A} \equiv \text{OH}^-, \text{HS}^-, \text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{HSO}_4^-$ и т. п. — обменивающиеся анионы, входящие в структуру сорбента (в общем случае A^{y-}).

Если катионы Ξ^+ и анионы A^{y-} находятся в первичной обкладке двойного электрического слоя осадка, то уравнения (1) и (2) описывают первичную обменную сорбцию. Например, ионы бария на поверхности сульфата бария обмениваются на ионы стронция из раствора по реакции



При макроконцентрациях сорбата реакция подобного типа (3) распространяется на весь объем кристалла и может сопровождаться фазовым переходом, в этом случае говорят о гетерогенных ионообменных реакциях (ГИОР).

Когда твердая фаза проявляет одновременно катионо- и анионообменные свойства, то может иметь место молекулярная сорбция



где T — символ твердой фазы в целом, aq — обозначение того факта, что любой неорганический осадок содержит в своем составе воду.

Для многих неорганических сорбентов характерны также электронообменные реакции, в результате которых происходят изменения степени окисления ионов сорбента и сорбата.

Воспользуемся ионообменными представлениями с тем, чтобы предсказать условия разделения радионуклидов методом соосаждения или сорбции неорганическим осадком с катионообменной функцией. В соответствии с законом действующих масс термодинамиче-

ская константа равновесия (константа обмена) реакции (1) запишется в следующем виде

$$\chi^z = (\bar{a}_m \cdot a_z^z) / (a_m \cdot \bar{a}_z^z) = (\bar{f}_m \cdot \bar{C}_m \cdot f_z^z \cdot C_z^z) / (f_m \cdot C_m \cdot \bar{f}_z^z \cdot \bar{C}_z^z), \quad (5)$$

где χ — термодинамическая константа равновесия реакции (1); a — термодинамическая активность компонента; f — коэффициент термодинамической активности компонентов; C — концентрация компонента; z — заряд катиона сорбата в акте обмена; черта сверху обозначает принадлежность к твердой фазе.

В условиях постоянной ионной силы раствора ($f = \text{const}$), принимая во внимание, что M — микрокомпонент, т. е. $\Gamma_\infty = \bar{C}_z + \bar{C}_m \approx \bar{C}_z$, из (5) получаем выражение для концентрационной константы обмена (K):

$$K = \chi^z (f_m \cdot \bar{f}_z^z) / (f_z^z \cdot \bar{f}_m) = (\bar{C}_m \cdot C_z^z) / (C_m \cdot \Gamma_\infty), \quad (6)$$

где Γ_∞ — полная катионообменная емкость сорбента.

Если в растворе поддерживается постоянная концентрация обменивающегося катиона Ξ^+ (например, введением в раствор индифферентного электролита ЭА), то, объединяя постоянные величины, получаем математическое выражение изотермы Генри:

$$K_d = K \cdot \Gamma_\infty^z / C_z^z = \bar{C}_m / C_m, \quad (7)$$

где K_d — коэффициент распределения.

Обозначим: $\bar{C}_m = \bar{M}/m$, $C_m = M/V$, где m — масса сорбента, г; V — объем раствора, мл; M и \bar{M} — абсолютное количество микрокомпонента соответственно в любых единицах вплоть до числа атомов, на что указывает радиометрический результат; $\bar{M} + M = M_{\text{исх}}$ — исходное содержание сорбата в гетерогенной системе. Тогда можно будет связать коэффициент распределения со степенью сорбции (S) и сорбционным отношением (ε) следующим образом:

$$\begin{aligned} K_d = \bar{C}_m / C_m &= (\bar{M}/M) \cdot (V/m) = \bar{M} / (M_{\text{исх}} - \bar{M}) \cdot 1/[m] = \\ &= [(\bar{M}/M_{\text{исх}}) / (1 - \bar{M}/M_{\text{исх}})] \cdot 1/[m] = S / (1 - S) [m] = \varepsilon/[m], \end{aligned} \quad (8)$$

где $S = \bar{M}/M_{\text{исх}} = (I_{\text{исх}} - I_p)/I_{\text{исх}}$ — сорбция в долях единицы, определяемая радиометрически путем измерения исходной удельной активности раствора до соосаждения (сорбции) — $I_{\text{исх}}$ (имп/мин·мл) и равно-

весной удельной активности раствора после соосаждения (сорбции) — I_p (имп/мин·мл); $\varepsilon = S/(1 - S)$ — сорбционное отношение; $[m]$ — удельное содержание сорбента в системе.

Из уравнения (8) следует, что в данном случае размерность коэффициента распределения — мл/г. Из этого уравнения можно выяснить и физико-химический смысл величины K_d . Действительно, если положить $m = 1$ г и $S = 0,5$, то $K_d = V$. То есть, величина K_d численно равна тому объему раствора в мл, из которого в статических условиях происходит извлечение 50 % сорбата навеской сорбента в один грамм (например, если $K_d = 10^6$ мл/г, то 1 г сорбента в статических условиях извлечет 50 % радионуклида из 10^6 мл = 1 м³ раствора). Таким образом, величина K_d характеризует специфичность сорбента к данному радионуклиду.

Из уравнений (1), (2), (7) и (8) следует, что величина коэффициента распределения в области выполнения закона Генри связана со многими параметрами (факторами):

$$K_d = K_d(pH, C_3, [m], C_L, z, \mu, T, \Delta Z^0, G^0). \quad (9)$$

Оценим роль величины рН раствора в эффекте разделения радионуклидов (процессы гидролиза и комплексообразования в первом приближении принимать во внимание не будем). Для этого, используя уравнение (7) и (8), найдем прямую связь сорбции с концентрацией обменного катиона Θ^+ в растворе:

$$S = A/(A + C_3^Z), \quad (10)$$

где $A = K[m] \cdot \Gamma_\infty = \text{const}$, т. к. изменяя в растворе C_3 , будем поддерживать массу сорбента и объем раствора постоянным.

Положим $\Theta^+ \equiv H^+$ и обозначим $C_{H^+} = h$, тогда из уравнения (7) и (10) получим:

$$K_d = B/h^Z; S = A/(A + h^Z), \quad (11)$$

здесь $B = K \cdot \Gamma_\infty = \text{const}$; после логарифмирования получим выражение, связывающее коэффициент распределения с величиной рН раствора:

$$\lg K_d = \lg B - z \lg h = \lg B + z pH. \quad (12)$$

Следовательно, зависимость $\lg K_d$ от рН должна графически передаваться прямой линией с угловым коэффициентом, равным заряду иона сорбата (z) в акте обмена (рис. 1).

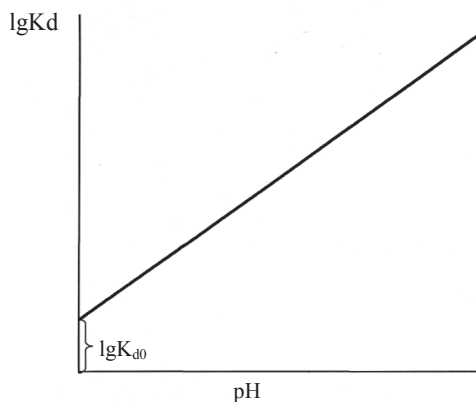


Рис. 1

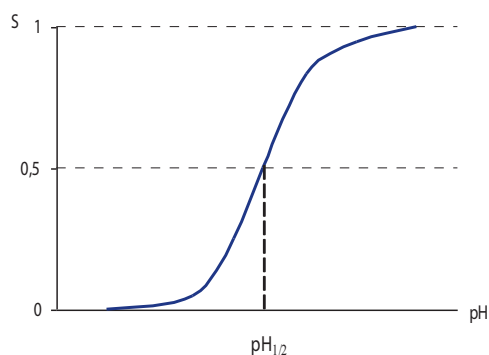


Рис. 2

В свою очередь, при $h \rightarrow 0$ $S \rightarrow 1$, а при $h \rightarrow \infty$ $S \rightarrow 0$ (уравнение (11)), т. е. зависимость сорбции от pH раствора можно представить графически так, как это сделано на рис. 2, где $pH_{1/2}$ — величина pH, при которой происходит пятидесятипроцентное извлечение радионуклида из раствора. Из уравнения (11) следует, что когда $S = 0,5$, то

$$h_{1/2} = A^{1/z}, \quad pH_{1/2} = -(\lg A)/z, \quad (13)$$

т. е. количественное извлечение разнозарядных радионуклидов происходит в различных областях значений pH (рис. 3).

Это указывает на большие возможности использования зависимости сорбции от pH для разделения радионуклидов. Коэффициент разделения двух радионуклидов с зарядами z_1 и z_2 можно определить из соотношения

$$R_{1,2} = K_{d1}/K_{d2} = B_1/B_2 \cdot h^{z_2} / h^{z_1}. \quad (14)$$

Пусть $z_1 = 1$ и $z_2 = 2$, тогда $R_{1,2} = B_1 \cdot h/B_2$ и $R_{1,2} \rightarrow \infty$ при $h \rightarrow \infty$, а при $h \rightarrow 0$ $R_{1,2} \rightarrow 0$. Т. е. чем в более кислой среде будет происходить разделение, тем выше будет радиохимическая чистота выделяемого радионуклида, что согласуется с видом кривых на рис. 3.

В качестве примера можно привести экспериментальные данные по зависимости соосаждения радионуклидов от pH раствора с гидроксидом железа [12]. Кривая соосаждения Zr-95 в зависимости от pH не получена полностью, т. к. гидроксид железа не выделяется в осадок при $pH < 2$. Сопоставление рис. 3 и данных [12] показывает, что ионообменная гипотеза подтверждается экспериментом. Так, проводя соосаждение радионуклидов с гидроксидом железа при $pH < 3$, можно отде-

лить Zr-95 ($z = 4$) от трех- и двухзарядных нуклидов, затем при $pH < 6$ Ce-144 и Y-90 ($z = 3$) от Sr-90 и Ca-45 ($z = 2$).

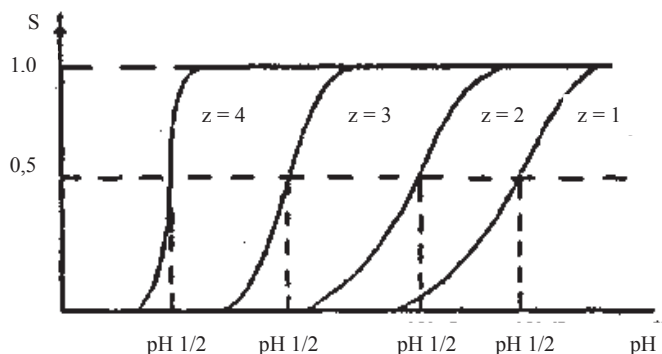
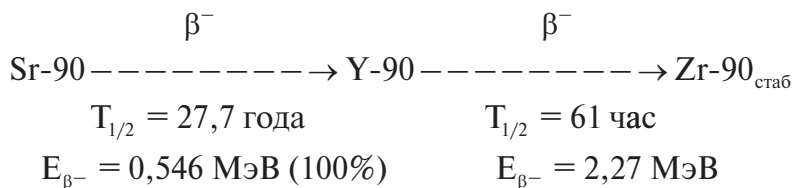


Рис. 3. Зависимость степени извлечения от pH для разнозарядных катионов

При этом даже при разделении разнозарядных радионуклидов для получения радиохимически чистых радионуклидов процесс соосаждения при выбранном значении pH следует повторить неоднократно. Разделение же радионуклидов с одинаковым зарядом (например, Sr-90 и Ca-45) хотя и принципиально возможно ($R_{Ca/Sr} \neq 1$) [12], однако достичь этого можно только при очень большом количестве пересаживаний гидроксида железа. Многократная повторяемость процессов сорбции и десорбции достигается в колоночной хроматографии, один из вариантов которой — тонкослойная хроматография. Для ее осуществления на подходящий носитель с заранее заданным размером частиц химическим методом из водных растворов осаждают пленку (или тонкий слой) неорганического осадка, например гидроксида того или иного металла. Носитель с осажденной на его поверхности пленкой загружают в колонку, с помощью которой и проводят разделение смеси радионуклидов растворами с различными значениями pH и концентрацией солевого фона.

5.2. Порядок выполнения работы

В работе проводят разделение генетически связанной пары β -активных радионуклидов Sr-90 и Y-90 методом тонкослойной хроматографии:



Для этого в стеклянную хроматографическую колонку загружают в виде водной суспензии 100 мг инертного в сорбционном отношении носителя, на поверхность которого осаждена пленка гидроксида металла. В верхнюю часть колонки микропипеткой вносят около 0,01 мл раствора, содержащего равновесную смесь радионуклидов Sr-90 и Y-90. Величина pH этого раствора должна быть равна значению pH элюирующего раствора и заключена в интервале от 3 до 4. Если первоначально радионуклиды находятся в кислом растворе ($\text{pH} < 3$), то аликвоту раствора сначала упаривают досуха под инфракрасной лампой, затем сухой остаток переводят в раствор с нужным значением pH и солесодержанием.

Введя разделяемую смесь в верхнюю часть набивки, в колонку заливают 0,5–1 мл первого элюента и начинают вымывание при скорости фильтрации 1–2 мл/см² · мин. Затем, не осушая колонку, заливают 0,5–1 мл второго элюента и проводят вымывание в тех же условиях. В качестве элюента используют соляную кислоту с $\text{pH} = 3,85$ и 1,15. Фильтрат собирают каплями на кюветы из картона, пробы сушат и радиометрируют. Время измерения — 1 мин. Результаты измерений сводят в табличную форму. По результатам измерений строят график в координатах « $I_i - n$ », где I_i — скорость счета i -й фракции фильтрата, имп/мин; n — номер фракции. Находят максимумы.

Результаты измерения фильтрата

Элюент с $\text{pH} = 3,85$		Элюент с $\text{pH} = 1,15$	
Номер фракции, n	I_p , имп/мин	Номер фракции, n	I_p , имп/мин
1		1	
2		2	
3		3	
...		...	

Пробы, соответствующие максимумам пиков на хроматограмме, используют для идентификации радионуклидов методом поглощения

β -излучения. Для получения кривой поглощения используют набор алюминиевых пластинок с известной массовой толщиной (d , мг/см²). Снимают кривые ослабления β -излучения. Данные по измерению поглощения β -частиц отобранных проб сводят в табличную форму, на основе которой строят кривые, дающие зависимость регистрируемой скорости счета I и $\ln I$ от толщины алюминиевых фильтров.

Результаты измерения проб

Число пластинок	d , мг/см ²	I , имп/мин	$\ln I$
1			
2			
...			

По полученным кривым определяют слой половинного поглощения ($d_{1/2}$) и максимальный пробег β^- -частиц (R_{β^-} -max). Отсюда или расчетным путем, или по данным табличных форм находят энергию β -излучения и проводят идентификацию радионуклидов. По кривым поглощения оценивают также радиохимическую чистоту выделенных радионуклидов. Проводят математическую обработку экспериментальных данных (линейные зависимости обрабатывают методом наименьших квадратов с оценкой погрешности постоянных линейного уравнения) и делают выводы по работе в целом.

Библиографический список

1. Старик И. Е. Основы радиохимии / И. Е. Старик. — Л. : Наука, 1969.
2. Егоров Ю. В. Статика сорбции микрокомпонентов оксигидратами / Ю. В. Егоров. — М. : Атомиздат, 1975.
3. Несмеянов А. Н. Радиохимия / А. Н. Несмеянов. — М. : Химия, 1979.
4. Назаренко А. А. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах / А. А. Назаренко. — М. : Атомиздат, 1979.
5. Бьерум Я. Образование аминов металлов в водном растворе. Теория обратимых ступенчатых реакций / Я. Бьерум. — М. : ИЛ, 1961.

6. Шлефер Г.Л. Комплексообразование в растворах / Г.Л. Шлефер. — М. : Химия, 1964.
7. Россоти Ф. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах / Ф. Россоти, Х. Россоти. — М. : Мир, 1965.
8. Ультрамикроскопическое исследование состояния оксида железа (III) при использовании его в качестве сорбента радионуклидов / А.И. Новиков [и др.]. — Радиохимия. 1985. Т. 27. N1. С. 42–46.
9. Руководство к практическим занятиям по радиохимии / под ред. А.Н. Несмеянова. — М. : Химия, 1980.
10. Бетенеков Н.Д. Методы концентрирования и разделения радионуклидов: метод. указания / Н.Д. Бетенеков, Ю.В. Егоров, В.Д. Пузако. — Свердловск : УПИ, 1987.

6. Экспрессный радиохимический анализ водных сред с применением сорбционного концентрирования

Методика определения радионуклидов Cs-137 и Sr-90 в питьевой воде при их совместном присутствии

6.1. Общая характеристика методических подходов к проведению радиохимического анализа водных сред

Возникновение и формирование радиохимического анализа непосредственно связано с развитием ядерной энергетики и технологии получения и переработки делящихся материалов. В первых аналитических методиках использован опыт выделения отдельных радионуклидов для исследования их ядерно-физических свойств, где основным критерием была радиохимическая чистота источника радиоактивного излучения. Этот критерий был перенесен в аналитическую радиохимию, и длительное время совершенствование методик радиохимического анализа шло по пути повышения радиохимической чистоты определяемого радиоэлемента в конечном препарате. Данное обстоятельство нашло отражение и в самой трактовке понятия радиохимического анализа как сочетания специфических химических методов выделения радиоэлементов в чистом виде со специальными радиометрическими методиками и аппаратурой, позволяющей регистрировать отдельные акты распада радиоактивных атомов.

На начальных этапах развития радиохимии такому подходу не было альтернативы из-за отсутствия приемлемых методов идентификации радионуклидов по спектрам ядерных излучений. Кроме того, перво-

начально проведение радиохимических анализов было эквивалентно выполнению научных исследований и трудоемкость методик анализа могла практически не приниматься в расчет. На этом этапе методики радиохимического анализа основывались на выделении определяемого радионуклида совместно с изотопным или неизотопным носителем в виде соединений определенного химического состава. Причем необходимым условием было получение конечного препарата в радиоактивно чистом виде с тем, чтобы погрешность определения, обусловленная присутствием примесей других радиоактивных элементов, не превышала погрешности, обусловленной другими источниками (отбор проб и измерение радиоактивности). Вследствие этого любая методика включала большое число стадий: введение изотопного носителя в виде химического соединения, гарантирующего наличие изотопного обмена между введенным носителем и определяемым радиоактивным элементом; многократные операции очистки выделяемого препарата от радиоактивных и неактивных примесей; определение «химического выхода» радиоактивного элемента в процессе выделения; измерение радиоактивности препарата. Очевидно, что радиохимический анализ в целом отличался длительностью и трудоемкостью, не говоря уже о том, что достоверность получаемых результатов во многом зависела от искусства радиохимика-аналитика. В рамках традиционной схемы анализа, основанной на упаривании или на соосаждении радионуклидов с изотопными носителями, временные затраты, требуемые для переработки больших объемов раствора, от одних суток до двух недель являются обычной нормой.

Совершенствование методов измерения ядерных излучений, появление полупроводниковых детекторов, обладающих высоким энергетическим разрешением, открыли возможность поиска других схем радиохимического анализа. Очевидно, что если метод конечного определения позволяет одновременно регистрировать индивидуальное излучение различных радионуклидов, то операции их предварительного разделения становятся излишними. Исключение составляют задачи, связанные с определением радионуклидов, являющихся «чистыми» α - или β -излучателями, или, теперь это уже сравнительно редкие ситуации, когда по объективным причинам не могут быть использованы гамма-спектрометры высокого разрешения. Операции индивидуального выделения остаются необходимыми, например при определении одного из биологически опасных радионуклидов Sr-90 (100 %

β-излучатель). При определении трансурановых элементов обязательным условием является приготовление тонкослойных источников для измерения интенсивности α-излучения и, что более важно, альфа-спектрометрического анализа. В противном случае разрешающая способность альфа-спектрометров не может быть реализована из-за самопоглощения и рассеяния α-излучения в образце.

В радиохимическом анализе на первый план выходят задачи поиска методов экспрессного выделения и количественного концентрирования радионуклидов. Интенсивное развитие теории и техники методов выделения радиоактивных элементов, основанных на процессах межфазного распределения вещества (ионный обмен, адсорбция, экстракция и др.), привело к тому, что сейчас именно они занимают главное место в химической стадии анализа. Выгодной чертой сорбционных и экстракционных методов являются широкий диапазон способов осуществления процесса межфазного распределения веществ от самых простых статических до непрерывных хроматографических и еще более широкий набор синтезированных к настоящему времени сорбентов и экстрагентов. Одним из важнейших моментов при использовании сорбционных и экстракционных методов является возможность создания условий, гарантирующих полноту выделения радионуклидов. Тем самым исключается необходимость в одной из самых длительных и трудоемких стадий в традиционной схеме радиохимического анализа: в определении «химического выхода» в процессе выделения радионуклидов.

В общем случае при любой схеме радиохимического контроля вклад собственно радиохимических операций определяется тем, в какой мере та или иная задача может быть решена современными методами выделения и концентрирования и инструментальными методами конечного определения. На сегодняшний день радиохимический анализ — это единый комплекс химических и ядерно-физических методов, органично объединенных между собой задачами и конкретным объектом исследования или контроля. Желание максимально сократить трудозатраты, повысить оперативность методов контроля находит свое отражение в создании систем контроля, полностью или максимально исключаящих химические операции. При всей справедливости подобных тенденций они не исключают и, по-видимому, не исключат в будущем применение методов предварительного выделения и концентрирования радионуклидов. Исключение «ручных» химических операций не означает

отказ от химических процессов разделения и концентрирования. Речь здесь идет лишь о стремлении к максимальному упрощению химических операций, обеспечивающих возможность перевода их на уровень аппаратных решений в качестве важнейшей ступени для перехода к комплексной автоматизации радиохимического контроля водных сред.

6.2. Сущность метода экспрессного хроматографического радиохимического анализа

Метод экспрессного хроматографического радиохимического анализа наиболее полно учитывает специфические требования радиохимического контроля, одновременно отражая общие тенденции развития радиохимического анализа. Сущность метода заключается в совмещении стадий последовательного сорбционно- или экстракционно-хроматографического выделения радионуклидов из анализируемой пробы и приготовления источников для измерения их радиоактивного излучения. В основе метода лежат следующие исходные предпосылки:

- 1) какими бы высокими коэффициентами распределения и селективности ни характеризовалась та или иная экстракционная или сорбционная система, обеспечение полноты выделения и разделения гарантирует только хроматографический режим сорбции;
- 2) стадии десорбции или реэкстракции являются необходимыми только в случае определения радионуклидов, не дающих γ -излучения;
- 3) выделение в режиме экстракционной или ионообменной хроматографии при коэффициентах распределения и скоростях фильтрации, гарантирующих отсутствие «проскока» радионуклидов через сорбент, исключает необходимость определения «химического выхода» в процессе выделения;
- 4) придание сорбенту фиксированной геометрической формы и размеров, сохраняющихся в процессе выделения и последующих манипуляций, связанных с его извлечением из хроматографической колонки и проведением радиометрических или гамма-спектрометрических измерений, исключает необходимость специальной стадии приготовления источника для измерений и необходимость определения «химического выхода» при его приготовлении.

Практическая реализация этих предпосылок сводит химические процедуры в методе экспрессного хроматографического радиохимического анализа к ряду простейших операций: введению в пробу корректирующего раствора с целью стабилизации радионуклидов в соответствующих физико-химических формах; фильтрации определенного объема анализируемого раствора через систему последовательно расположенных сорбентов; промывке этой системы раствором, аналогичным по составу исходному, но не содержащему радионуклидов; продувке воздухом для вытеснения водного раствора из свободного объема колонки; выгрузке сорбентов из хроматографической колонки в измерительные кюветы.

Выбор конкретной схемы проведения экспрессного хроматографического радиохимического анализа, а именно типов, числа, размеров сорбентов, порядка их расположения в колонке и режимов выделения, определяется задачей анализа (перечнем радионуклидов, подлежащих определению с установленной точностью в заданном диапазоне изменения их активностей) и сведениями о радионуклидном и физико-химическом составе анализируемой среды. Необходимый коэффициент концентрирования устанавливаются, исходя из возможностей измерительной аппаратуры и требований к нижнему пределу обнаружения радионуклидов с заданной точностью.

На стадии пропускания анализируемой смеси через систему сорбентов разделение носит характер фронтального хроматографического процесса. Коэффициент распределения вещества в системе двух несмешивающихся фаз является важнейшей характеристикой для выбора условий его выделения. В настоящее время накоплен такой массив данных по коэффициентам распределения элементов для различных экстракционных и сорбционных систем, что в большинстве случаев для разработки методики хроматографического разделения той или иной смеси элементов достаточно воспользоваться справочными данными.

Исходя из значений K_d для выбранной системы несмешивающихся фаз, можно оценить объем раствора V_{mR} до точки перегиба на концентрационной кривой (удерживаемый объем во фронтальном процессе, рис. 1).

Удерживаемый объем определяется уравнением:

$$V_{mR} = V_m + K_d V_c,$$

где V_m — свободный объем колонки (объем, занятый в колонке подвижной фазой, в данном случае водной); V_c — объем, занятый в колонке сорбентом или носителем с неподвижной фазой, K_d — безразмерная величина;

или

$$V_{mR} = V_m + K_d m_c,$$

где m_c — масса сорбента, а K_d — размерность мл/г.

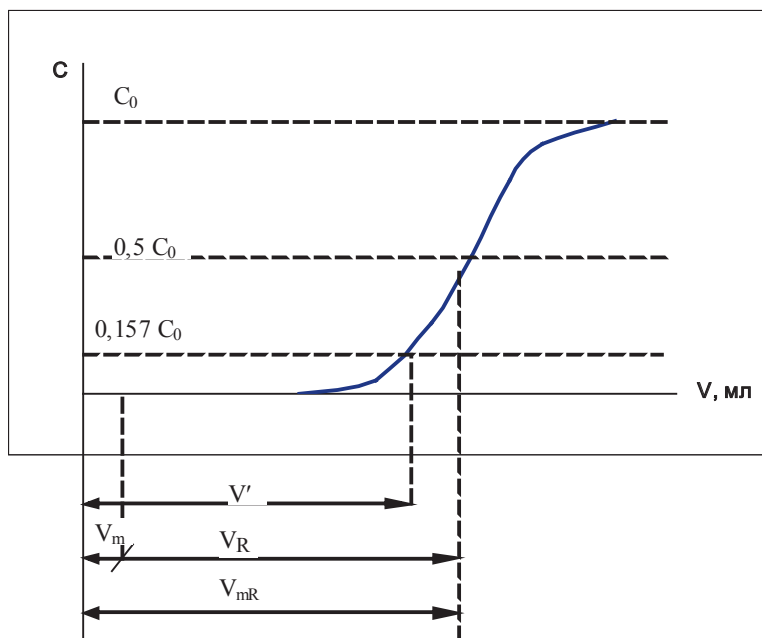


Рис. 1. Выходная кривая сорбции в режиме фронтальной хроматографии

Положение точки перегиба на фронтальной кривой необходимая, но еще недостаточная информация для выбора условий хроматографического концентрирования и разделения. Существенное значение имеет размытие зоны вещества в хроматографической колонке, определяемое кинетикой реакции межфазного перехода веществ, скоростью фильтрации раствора и геометрическими характеристиками сорбента. Не обсуждая вклад каждой из возможных составляющих в размытие зоны хроматографируемого вещества, его можно охарактеризовать интегральным параметром: δ — шириной основания пика между точками пересечения касательных в точках перегиба концентрацион-

ной кривой и осью абсцисс в элютивном варианте или между точкой пересечения касательной к точке перегиба и осью абсцисс и точкой, являющейся проекцией точки пересечения касательной с концентрационной кривой на ось абсцисс (во фронтальном варианте, см. рис. 1).

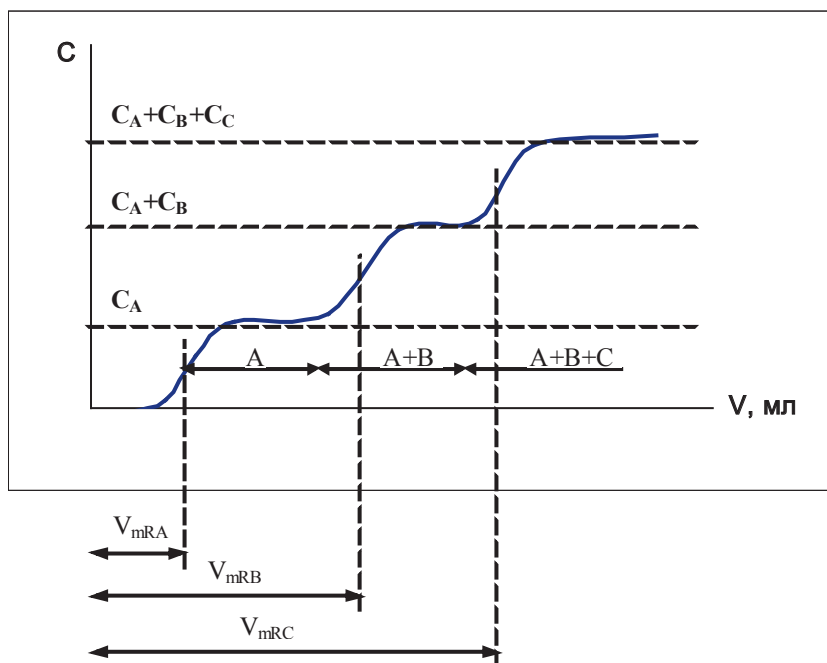


Рис. 2. Выходная кривая сорбции смеси радионуклидов в условиях фронтальной хроматографии

В рамках так называемой «тарелочной» теории хроматографии размытие хроматографического пика связано с V_{mR} следующим выражением:

$$N = 16 (V_{mR}/\delta),$$

где N — число теоретических тарелок для данной хроматографической колонки в заданных условиях концентрирования или элюирования. Тарелочная теория справедлива при условии линейности изотерм сорбции или экстракции (закон Генри). В случае выделения следовых количеств радионуклидов в радиохимическом анализе это условие соблюдается наиболее строго, что позволяет пользоваться последним выражением для оценки размывания зоны при различных значениях K_d , экспериментально определив для одного из них величину N .

В простейшем случае количественного концентрирования единственного радионуклида на одном сорбенте граничное условие по допустимому объему анализируемой пробы раствора $V_{\text{пр}}$ может быть записано:

$$V_{\text{пр}} \leq V_{mR} - \delta/2$$

(иными словами, это условие означает реализацию емкости сорбента до «проскока» определяемого радионуклида через хроматографическую колонку). Если найденное значение $V_{\text{пр}}$ недостаточно для достижения требуемого коэффициента концентрирования ($K_k = A_{V(C)}/A_{V(O)} = V_{\text{пр}}/V_c$, где $A_{V(C)}$, $A_{V(O)}$ — объемная удельная активность сорбента и анализируемого раствора соответственно, необходимо увеличить объем сорбента или выбрать другой сорбент, обеспечивающий достижение более высоких K_d . Величину $\delta/2$ проще всего оказывается определить экспериментально в каждом конкретном случае.

При индивидуальном выделении радионуклидов из их смеси на отдельных сорбентах каждый тип сорбента или экстрагента выбирается по принципу максимальной селективности к определенному элементу. При этом для всех остальных элементов по отношению к этому сорбенту должно выполняться условие $K_d < 1$.

Рассмотрим принцип подбора сорбентов и выбор порядка их последовательного расположения на конкретном примере индивидуального выделения цезия и стронция методом экспрессного хроматографического радиохимического анализа

Долговременное загрязнение искусственными радионуклидами обширных территорий России после ядерных катастроф на Чернобыльской АЭС и ПО «Маяк» в основном обусловлено долгоживущими продуктами деления Cs-137 и Sr-90. Санитарно-гигиенический норматив для России по допустимому содержанию в питьевой воде Cs-137 установлен на уровне 3,7 Бк/л, для Sr-90 — 0,37 Бк/л (ВДУ-91), аналогичный норматив в США для обоих радионуклидов составляет 0,037 Бк/л. Основным требованием к методу радиохимического анализа является обеспечение чувствительности на уровне 0,1 от допустимого содержания, что составляет в данном случае 0,37–0,037 Бк/л. Инструментальные методы контроля на сегодняшний день не в состоянии обеспечить непосредственное определение радионуклидов в водных средах с указанным нижним пределом обнаружения. По этой причине более оправдано применение радиохимических ме-

тодов анализа, сочетающих концентрирование, разделение и измерение активности радионуклидов.

Для выделения Cs наиболее оправдано применение ферроцианидов тяжелых металлов, характеризующихся по отношению к нему наивысшей специфичностью ($K_d > 10^5$ мл/г) из всех известных органических и неорганических сорбентов. Специфичность ферроцианидов сохраняется при извлечении Cs из вод любой минерализации, включая морскую воду, в широкой области pH. При этом ферроцианиды не сорбируют из водных растворов с любой кислотностью щелочно-земельные элементы, в том числе и стронций, а в кислых растворах при $\text{pH} < 3$ не сорбируют и редкоземельные элементы (напомним, что Y-90 является дочерним радионуклидом Sr-90, имеет $T_{1/2} = 64$ часа и поэтому его сорбционные характеристики должны учитываться при выборе схемы радиохимического анализа водных сред). В традиционных схемах анализа не удастся избежать разделения стронция и иттрия, что увеличивает время анализа как минимум на две недели, так как именно это время необходимо на восстановление радиоактивного равновесия в цепочке Sr-90 — Y-90 перед измерением активности концентрата Sr-90.

Этого недостатка лишена двухступенчатая схема комплексного радиохимического анализа, которая предусматривает групповое выделение на неселективном коллекторе радионуклидов Sr-90 и Y-90 непосредственно из фильтрата пробы после ее прохождения через селективный сорбент для радионуклидов цезия. В качестве сорбента для совместного выделения стронция и иттрия из слабосолевых растворов может быть использован сильнокислотный катионит типа КУ-2, для которого при $\text{pH} > 2$ K_d для стронция составляет не менее 10^3 мл/г и 10^4 мл/г — для иттрия. Из изложенного следует, что при анализе питьевой воды проба должна иметь кислотность в интервале $\text{pH } 2 > 3$. Уменьшение pH ниже 2 нежелательно, так как при этом резко уменьшается K_d для стронция и иттрия при сорбции их КУ-2, а при $\text{pH} > 3$ иттрий начинает поглощаться ферроцианидным сорбентом. При отборе проб для анализа обязательно проводится их консервация для исключения сорбционных потерь определяемых радионуклидов на стенках посуды и при выделении осадков труднорастворимых гидроксидов и карбонатов за время транспортировки и хранения пробы до ее обработки. Консервацию пробы достигают введением кислоты до $\text{pH} = 2 > 3$, что как раз соответствует выбранным условиям хроматографического разделения цезия и стронция.

6.3. Порядок выполнения работы

Метод анализа распространяется на природные воды низкого соле-содержания, в том числе хозяйственно-питьевого назначения, и предусматривает индивидуальное выделение радионуклидов цезия и стронция сорбционным концентрированием радионуклидов в динамических условиях из проб воды с помощью селективного композиционного неорганического сорбента марки НКФ-Ц и катионита КУ-2. Композиционный неорганический сорбент представляет собой гранулы делигнифицированной древесной муки фракции 0,2–0,6 мм, покрытые химическим методом из водных растворов тонкой пленкой смешанного ферроцианида никеля-калия (НКФ-Ц).

В пробу водопроводной воды объемом 1 л вносят аликвоту образцовых радиоактивных растворов цезия-137 и стронция-90 для задания требуемого уровня удельной активности и соляной или азотной кислотой доводят рН раствора до $2 > 3$. Одновременно такой же объем образцовых радиоактивных растворов цезия-137 и стронция-90 вносят в измерительную кювету с навесками сорбентов НКФ-Ц и КУ-2 для приготовления эталонных источников. Навески сорбентов берут точно такие же, как и при заполнении хроматографических колонок.

С помощью перистальтического насоса пробу прокачивают со скоростью 15 мл/мин через последовательно соединенные хроматографические колонки, заполненные сорбентами НКФ-Ц и КУ-2.

После пропускания всего объема раствора сорбенты выгружают из колонки, сушат, тщательно перемешивают и засыпают в измерительные кюветы для проведения радиометрических и спектрометрических измерений ($I'_к$, имп/сек — скорость счета концентрата с фоном).

Для определения коэффициента счетности используют эталонные образцы, приготовленные как описано выше, и фоновый образец, содержащий неэкспонированный сорбент той же марки и в том же количестве, что и радиометрируемый эталон или концентрат. Для всех эталонных образцов измеряют скорость счета (I_c , имп/сек) на радиометрической или спектрометрической установке в течение времени, обеспечивающего относительную погрешность не выше 5 % для доверительной вероятности 0,95. Скорость счета концентрата (I_k , имп/сек) и эталона ($I_э$, имп/сек) вычисляют по формулам: $I_э = I_c - I_ф$ и $I_k = I'_к - I_ф$, где $I_ф$ — скорость счета фонового образца сорбента (тем са-

мым учитывают содержащуюся в неэкспонированном сорбенте радиоактивность), имп/сек.

Коэффициент счетности установки рассчитывают по формуле, имп/расп:

$$K_{\text{сч}} = I_{\text{э}}/A_{\text{э}},$$

где $A_{\text{э}}$ — абсолютная активность эталонного образца, Бк. Измерения проводят для обоих сорбентов по β - и γ -счету.

По результатам измерения концентратов на радиометрических и спектрометрических установках делают выводы о радионуклидной чистоте выделенных радионуклидов (РНЧ), рассчитывают их абсолютную активность:

$$A_{\text{к}} = I_{\text{к}}/K_{\text{сч}}$$

и найденную величину сравнивают с введенной в пробу активностью данного радионуклида. Кроме этого, рассчитывают удельную активность анализируемой пробы по отдельным радионуклидам, коэффициенты концентрирования ($K_{\text{к}}$), выход (B) или степень концентрирования с учетом реально достигнутой погрешности результатов измерения, коэффициенты очистки ($K_{\text{оч}}$) по формулам приведенным ниже. Результаты измерений и расчетов сводят в табличные формы:

Результаты измерений

	НКФ-Ц				КУ-2			
	β		γ		β		γ	
	I_i	$I_{\text{ср}}$	I_i	$I_{\text{ср}}$	I_i	$I_{\text{ср}}$	I_i	$I_{\text{ср}}$
Фон ($I_{\text{ф}}$)								
Эталон ($I_{\text{э}}$)								
Проба ($I_{\text{к}}$)								

Результаты расчетов

	Cs		Sr	
	β	γ	β	γ
$I_{\text{э}}$				
$I_{\text{к}}$				
$K_{\text{сч}}$				
B				
$A_{\text{к}}$				
РНЧ				
$K_{\text{к}}$				
$K_{\text{оч}}$				

Формулы для расчета:

$B = \frac{I_{\text{к}}}{I_{\text{э}}}$ — выход в концентрат (может быть вычислен по результатам

расчета активности);

$K_{\text{к}} = \frac{BV_{\text{р}}}{m}$ — коэффициент концентрирования, где $V_{\text{р}}$ — объем рас-

твор, m — масса сорбента;

$K_{\text{оч}} = \frac{I_{\text{э}}}{(I_{\text{э}} - I_{\text{к}})}$ — коэффициент очистки;

$\text{РНЧ}_{\text{Cs}} = \frac{A_{\text{кCs}_{\gamma}}}{A_{\text{кCs}_{\beta}}}$ — радионуклидная чистота концентрата цезия;

$\text{РНЧ}_{\text{Sr}} = \frac{A_{\text{кSr}_{\beta}} - A_{\text{кSr}_{\gamma}}}{A_{\text{кSr}_{\beta}}}$ — радионуклидная чистота концентрата стронция

Делают выводы об удельной активности пробы воды по радионуклидам Cs — 137 и Sr — 90 и сравнивают полученные значения с ВДУ — 91.

Библиографический список

1. Радиоактивные индикаторы в химии. Основы метода / В. Б. Лукьянов [и др.]. — М. : Высшая школа, 1985.
2. Радиоактивные индикаторы в химии. Проведение эксперимента и обработка результатов / В. Б. Лукьянов [и др.]. — М. : Высшая школа, 1976.

3. Руководство к практическим занятиям по радиохимии / под общей ред. А. Н. Несмеянова. — М. : Химия, 1968.
4. Коробков В. И. Методы приготовления препаратов и обработка результатов измерений радиоактивности / В. И. Коробков, В. Б. Лукьянов. — М. : Атомиздат, 1973.
5. Экстракционная хроматография / под ред. Т. Браун, Г. Гарсини. — М. : Мир, 1978,
6. Тремийон Ч. Разделение на ионообменных смолах / Ч. Тремийон. — М. : Мир, 1967.
7. Несмеянов А. Н. Радиохимия / А. Н. Несмеянов. — М. : Химия, 1979.
8. Старик И. Е. Основы радиохимии / И. Е. Старик. — Л. : Наука, 1969.
9. Мурин А. Н. Радиохимия и химия ядерных процессов / А. Н. Мурин, В. Д. Нефедов, В. П. Шведов. — Л. : Госхимиздат, 1960.
10. Назаренко А. А. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах / А. А. Назаренко. — М. : Атомиздат, 1979.
11. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии / Я. Инцеди. — М. : Мир, 1979.
12. Бетенеков Н. Д. Радиоэкологический мониторинг : учеб. пособие / Н. Д. Бетенеков. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2014.

7. Разделение радионуклидов методом экстракционной хроматографии

7.1. Общие положения

Экстракция органическими растворителями — один из наиболее эффективных и универсальных методов разделения, концентрирования и очистки веществ, в частности соединений различных металлов.

Экстракционная хроматография — частный случай жидкостной хроматографии в колонке. Термин «экстракционная хроматография» обычно используют для обозначения системы, в которой неподвижной, стационарной фазой является органический растворитель (или раствор на его основе), нанесенный в виде тонкой пленки на инертный носитель, а подвижной фазой — водный раствор.

В экстракционной колоночной хроматографии свойства органических соединений или селективных экстрагентов усиливаются благодаря многократности повторения хроматографического процесса. При решении многих задач аналитической химии этот метод конкурирует в настоящее время с ионообменной хроматографией; несомненные преимущества его проявляются при работе с небольшими количествами вещества, например в радиохимии.

Вообще в колоночном варианте экстракционной хроматографии нашли применение все три вида хроматографии, а именно: элютивная, фронтальная и вытеснительная. Однако из-за присущих фронтальной и вытеснительной хроматографии ограничений в экстракционной хроматографии неорганических веществ они используются редко.

Принципы элютивной хроматографии наиболее просто позволяют реализовать громадные потенциальные возможности разнообразных экстрагентов при многоступенчатом разделении. В элютивной хрома-

тографии образец анализируемой смеси компонентов вводится в колонку, в которой он занимает узкую полоску в верхней части набивки. Из теории колоночной хроматографии следует, что для лучшего разделения необходимо ввести максимальное количество образца в минимальном объеме растворителя (по составу должен соответствовать составу подвижной фазы).

В идеальном случае количество образца не должно превышать емкости первой тарелки колонки. Затем колонку элюируют, используя растворитель, который сорбируется менее сильно, чем компоненты образца. Разная скорость передвижения компонентов образца через колонку приводит к разделению смеси. В идеальном случае из колонки элюируются полностью разделенные зоны компонентов смеси (рис. 1).

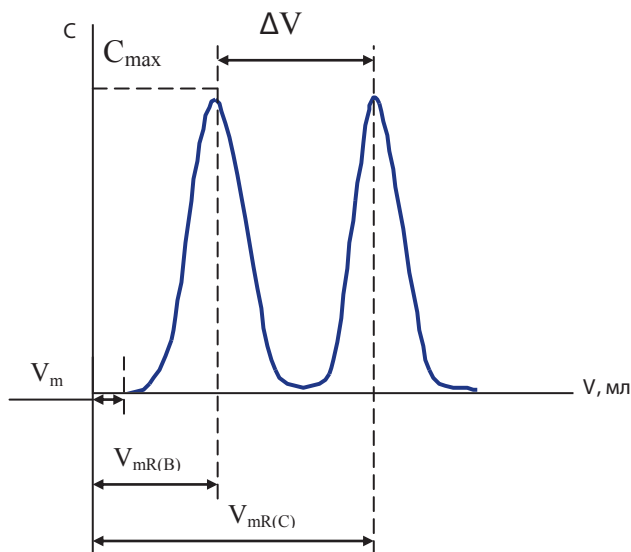


Рис. 1. Выходная кривая в условиях элюентной хроматографии смеси двух компонентов (обозначим их В и С)

Способ обработки кривых элюирования для определения данных по распределению и числа теоретических тарелок показан на рис. 1 (1–6).

$$K_d = C_s / C_m \quad (1)$$

$$V_{mR} = V_m + K_d V_s \quad (2)$$

$$K_d = V_R / V_s \quad (3)$$

$$N = 16 (V_{mR}/\omega)^2. \quad (4)$$

$$\text{ВЭТТ} = h/N. \quad (5)$$

$$R = 2\Delta V/(\omega_1 + \omega_2). \quad (6)$$

Здесь V — объем подвижной фазы, мл; V_S — объем неподвижной фазы, мл; $V_{mR} = V_R + V_m$ — общий удерживаемый объем, где V_m — свободный объем колонки, мл, V_R — удерживаемый объем, мл; C_S — концентрация соединения в неподвижной фазе, м/л; C_m — концентрация соединения в подвижной фазе; δ — ширина пика при $C = 0,368 C_{\max}$; ω — ширина пика, отсекаемая касательными к точкам перегиба пика; N — число теоретических тарелок от центра зоны первоначально введенного образца до конца набивки; ВЭТТ — высота эквивалентной теоретической тарелки; R — коэффициент разделения, h — высота слоя загрузки колонки, мм.

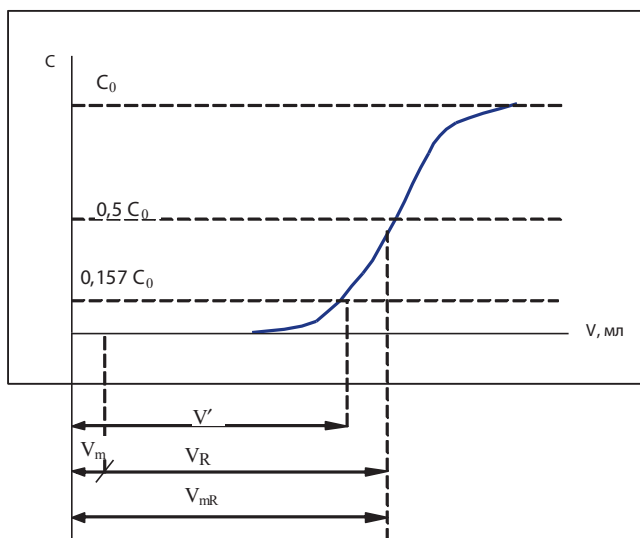


Рис. 2. Обработка фронтальной выходной кривой

Информацию о рабочих характеристиках колонок можно получить и из фронтальной выходной кривой индивидуальных соединений. Принцип обработки фронтальной выходной кривой для определения полной динамической обменной емкости (ПДОО) колонки, коэффициента распределения и числа теоретических тарелок показан на рис. 2 (7–9).

$$K_d = V_R/V_s. \quad (7)$$

$$N = V_{mR} - V/(V_{mR} - V). \quad (8)$$

$$\text{ПДОЕ} = CoV_R/V_s, \quad (9)$$

где C_o — исходная концентрация; ПДОЕ — полная динамическая обменная емкость

7.2. Разделение лантаноидов методом экстракционной хроматографии

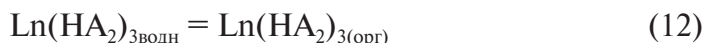
Из-за близости химических свойств лантаноидов их разделение является сложной аналитической и технологической задачей. Возможность ее решения может служить критерием эффективности любого метода разделения элементов.

Лантаноиды можно экстрагировать по одному из трех основных механизмов:

1. В виде хелатов с кислотными экстрагентами. Классический пример экстракции по этому механизму — экстракция ди (2-этил-гексил) фосфорной кислоты (Д2ЭГФК). Экстракция иона лантаноида (Ln^{3+}) толуольным раствором Д2ЭГФК (обозначим ее НА) происходит в соответствии с уравнением

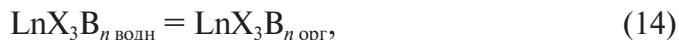
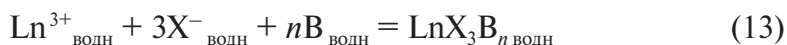


Весь процесс экстракции удобно разбить на две стадии — образование экстрагируемого соединения в водной фазе (11) и его распределение между фазами (12):



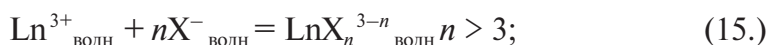
Константы устойчивости комплексов $\text{Ln}(\text{НА}_2)_3$ велики и существенно возрастают с ростом порядкового номера. Это позволяет эффективно производить экстракционно-хроматографическое разделение лантаноидов и использовать в качестве подвижной фазы растворы обычных неорганических кислот (HCl , HNO_3 и т. п.), не применяя комплексообразующих элюентов.

2. Экстракция лантаноидов в виде сольватированных солей. В этом случае механизм экстракции может быть описан следующим образом:



где X^{-} — неорганический анион (NO_3 , Cl^{-} , SCN^{-} , ClO_4^{-}), В — молекула нейтрального (фосфорорганического) экстрагента (например, ТБФ — трибутилфосфат).

3. Экстракция лантаноидов в виде ионных пар. Наиболее важные стадии процесса экстракции лантаноидов в виде ионных пар можно описать при помощи следующих уравнений:



где X^{-} — неорганический анион, R^{+} — большой органический катион (чаще всего катион аммония, распределяющийся между двумя фазами в виде соли (RX)).

Все примеры разделения радионуклидов, приведенные в табл. 1 и 2, могут выполняться в данной лабораторной работе в качестве вариантов.

Таблица 1

**Примеры разделения радионуклидов лантаноидов
методом экстракционной хроматографии**

Разделяемые радионуклиды	Носитель	Неподвижная фаза (экстрагент)	Подвижная фаза (элюэнт)
^{137}Cs , ^{144}Ce , ^{144}Pr , ^{147}Nd	Фторопласт-4 (ФТ-4)	Д2ЭГФК в толуоле (1:1)	0,21 м/л HNO_3
^{144}Ce — ^{144}Pr , ^{147}Nd — ^{147}Pm , Eu	Целлюлоза	Д2ЭГФК в бензоле	Ce — Pr, 0,35 м/л HCl Nd — Pm, 0,5 м/л HCl Eu, 1,5 м/л HCl
Sm, Gd, Tb, Dy, No, Eu, Tm, Yb, Lu	ФТ-4	ТБФ в изоамиловом спирте	12,3 м/л HNO_3
La, Eu, Gd, Dy, Sm	Силикагель	ТОА	8 м/л HCl

Таблица 2

Примеры разделения других групп радионуклидов

Разделяемые радионуклиды	Носитель	Неподвижная фаза (экстрагент)	Подвижная фаза (элюэнт)
$^{89,90}\text{Sr}$ — $^{90,91}\text{Y}$ ^{140}Ba — ^{140}La	ФТ-4	Д2ЭГФК	Ba, Sr — 0,01 м/л HNO_3 La — 2 м/л HNO_3 Y — 6 м/л HNO_3
^{212}Pb — ^{212}Bi	ФТ-4	Д2ЭГФК	Pb — 0,1 м/л HCl Bi — 1 м/л HCl
^{59}Fe — ^{60}Co	ФТ-4	Дитизон в CCl_4	Fe-ацетатный буферный раствор с pH = 5,6 Co — 6 м/л HCl
^{65}Zn — $^{115\text{m}}\text{Cd}$	ФТ-4	Дитизон в CCl_4	Zn — 0,1 м/л $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ — $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ с pH = 4,2 Cd — 0,1 м/л $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

7.3. Выполнение работы

7.3.1. Заполнение колонок

Аккуратное заполнение колонок носителем — важнейшее требование в колоночной экстракционной хроматографии, которое определяет характер движения подвижной фазы и поэтому существенно влияет на ширину полосы и все другие параметры хроматографии.

Универсальным методом заполнения колонки носителем является суспензионный метод, когда заполнение колонки и нанесение неподвижной фазы на носитель совмещаются в одной операции. Для этого сухой носитель помещают в стакан и заливают разбавленным раствором экстрагента в подходящем растворителе. Суспензию тщательно перемешивают, чтобы удалить воздух из частичек носителя и гарантировать возможно более полное смачивание носителя раствором экстрагента. Затем вертикально закрепленную колонку заполняют небольшими порциями суспензии. Колонку слегка встряхивают, давая носителю осесть, и после добавления очередной порции суспензии набивку слегка уплотняют стеклянной палочкой. Избыток неподвижной фазы удаляют, пропуская с большой скоростью раствор подвижной фазы, которую затем предполагается первой использовать для разде-

ления. При этом объем раствора для промывания равен 10–15 свободным объемам колонки.

7.3.2. Определение параметров колонки

Знание параметров колонки необходимо для расчета числа теоретических тарелок и для определения характеристик распределения экстрагируемого соединения по кривым элюирования или фронтальным выходным кривым.

Общий объем колонки, определяемый как объем от верхней границы набивки до конца колонки, представляет собой сумму объема набивки и мертвого объема колонки. Объем набивки в свою очередь складывается из объема носителя, объемов неподвижной и подвижной фаз (объем подвижной фазы часто называется также свободным объемом колонки). Для определения общего объема колонки ($V_{\text{общ}}$) ее заполняют водой до верхней границы набивки, затем взвешивают воду и рассчитывают объем колонки, исходя из плотности воды при данных экспериментальных условиях. Аналогично определяют объем набивки ($V_{\text{н}}$). Под мертвым объемом колонки ($V_{\text{м}}$) понимают объем колонки, который проходит подвижная фаза от нижней границы набивки и до тех пор, пока она не будет собрана или проанализирована. Очевидно, что $V_{\text{м}} = V_{\text{общ}} - V_{\text{н}}$.

Объем носителя можно определить, зная общей вес необработанного экстрагентом носителя, необходимый для заполнения колонки, и его удельный вес. Объем неподвижной фазы ($V_{\text{с}}$) определяют делением веса неподвижной фазы, помещенной в колонку, на ее плотность в данных экспериментальных условиях. Количество неподвижной фазы в колонке в случае суспензионного метода ее заполнения определяют, проведя элюирование неподвижной фазы подходящим растворителем и анализируя элюат. Объем подвижной фазы ($V_{\text{м}}$ — свободный объем колонки) определяют как объем при элюировании неизвлекаемого неподвижной фазой радионуклида, например ^{137}Cs . Неизвлекаемое (неэкстрагируемое) вещество элюируется с колонки объемом элюата, равным сумме одного свободного объема и одного мертвого объема колонки ($V_{\text{м}} + V_{\text{м}}$). Высоту слоя набивки колонки (h) определяют прямым измерением. Диаметр набивки (d) вычисляют по формуле $d = V_{\text{н}} : h$. Наиболее часто используют колонки с диаме-

тром набивки 5–50-кратным по отношению к диаметру частиц носителя ($d = 2,5–7$ мм) при размере частиц носителя 50–150 мкм, высоту слоя набивки выбирают равной 50–100 диаметров колонки (рис. 3).

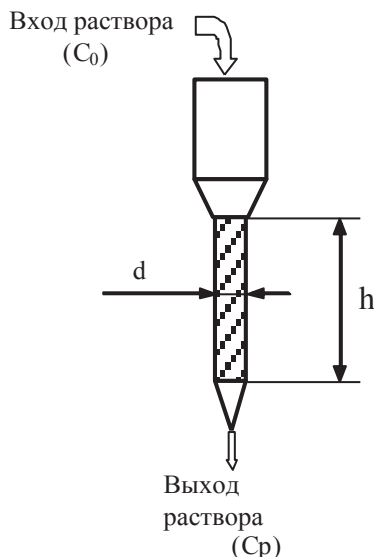


Рис. 3. Схема организации процесса в варианте колоночной хроматографии

7.3.3. Введение в колонку анализируемой пробы

Подвижную фазу опускают до верхнего уровня набивки и вводят в колонку 0,01 мл анализируемой пробы с помощью микропипетки на 0,1 мл.

7.3.4. Элюирование

Для того чтобы снизить до минимума потерю неподвижной фазы за счет растворения ее в подвижной фазе, все элюирующие растворы следует предварительно насыщать соответствующим экстрагентом. Для этого все растворы предварительно перемешивают в делительной воронке с экстрагентом или применяют специальную колонку для предварительного насыщения подвижной фазы. Необходимый объем подготовленной таким образом подвижной фазы вводят в резервуар колонки, при необходимости подключают давление и начинают элюирование со ско-

ростью $0,5 \text{ мл/мин} \cdot \text{см}^2$. Элюат собирают на выходе из колонки отдельными каплями в кюветы, высушивают и радиометрируют.

По результатам радиометрирования строят график в координатах « $I - n$ », где I — скорость счета от отдельной капли элюата, имп/мин; n — номер капли. При необходимости определяют объем капли с помощью калибровочной мензурки, в которую введено известное количество капель. Обработку экспериментальных данных ведут как это изложено в п. I. Идентификацию радионуклидов ведут либо по периодам полураспада, либо с помощью сцинтилляционного γ -спектрометра.

Библиографический список

1. Радиоактивные индикаторы в химии. Основы метода / В. Б. Лукьянов [и др.]. — М. : Высшая школа, 1985.
2. Радиоактивные индикаторы в химии. Проведение эксперимента и обработка результатов / В. Б. Лукьянов [и др.]. — М. : Высшая школа, 1976.
3. Руководство к практическим занятиям по радиохимии / под общей ред. А. Н. Несмеянова. — М. : Химия, 1968.
4. Коробков В. И. Методы приготовления препаратов и обработка результатов измерений радиоактивности / В. И. Коробков, В. Б. Лукьянов. — М. : Атомиздат, 1973.
5. Экстракционная хроматография / под ред. Т. Браун, Г. Гарсини. — М. : Мир, 1978.
6. Тремийон Ч. Разделение на ионообменных смолах / Ч. Тремийон. — М. : Мир, 1967.
7. Несмеянов А. Н. Радиохимия / А. Н. Несмеянов. — М. : Химия, 1979.
8. Старик И. Е. Основы радиохимии / И. Е. Старик. — Л. : Наука, 1969.
9. Мурин А. Н. Радиохимия и химия ядерных процессов / А. Н. Мурин, В. Д. Нефедов, В. П. Шведов. — Л. : Госхимиздат, 1960.
10. Назаренко А. А. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах / А. А. Назаренко. — М. : Атомиздат, 1979.
11. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии / Я. Инцеди. — М. : Мир, 1979.
12. Бетенеков Н. Д. Методы концентрирования и разделения радионуклидов : метод. указания / Н. Д. Бетенеков, Ю. В. Егоров, В. Д. Пузако. — Свердловск : УПИ, 1987.

8. Разделение радионуклидов методом ионообменной хроматографии. Разделение радионуклидов ториевого ряда

8.1. Общие положения

Ионообменная хроматография основана на различии констант ионообменного равновесия между ионами, находящимися в растворе и в фазе ионита. Методы ионообменной хроматографии эффективны при работе как с макро-, так и с микроколичествами и занимают одно из ведущих мест в современных исследованиях при решении проблем, связанных с разделением веществ. Простота осуществления процесса, легкая регенерация обменника, возможность дистанционного управления делают эти методы чрезвычайно эффективными при выделении радионуклидов высокой удельной активности, разделения близких по свойствам ионов и продуктов деления тяжелых ядер.

При выполнении этих операций хроматографическая колонка заполняется ионитом, выполняющим роль неподвижной фазы. Для разделения катионов применяют катиониты, а для разделения анионов — аниониты. Разделение на ионитах в колонках проводят фронтальным, вытеснительным и элютивным методами. Техника разделения и принципы обработки экспериментальных данных при условии выполнения закона Генри не отличаются от описанных в предыдущей лабораторной работе.

Одним из основных путей получения радионуклидов является переработка руд урана и тория, в которых в результате радиоактивного распада ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th образуются радионуклиды элементов с по-

рядковыми номерами от 81 до 91. Семейство тория с использованием исторически первых обозначений его членов изображено на рис. 1.

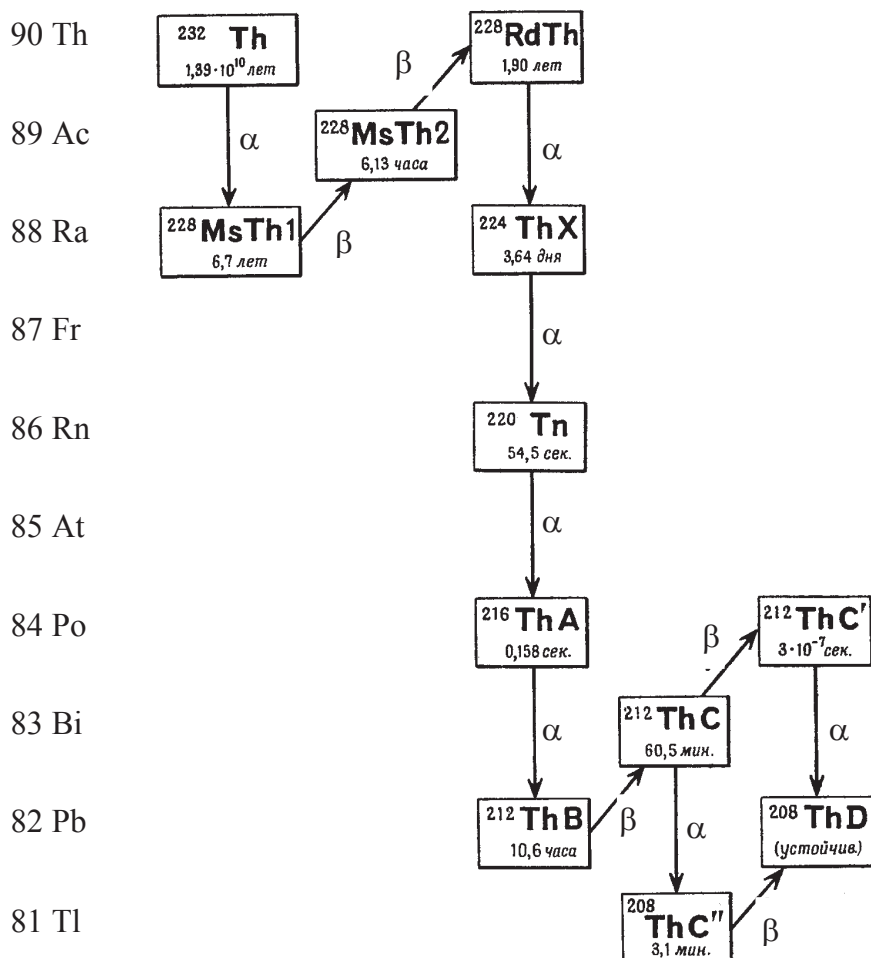


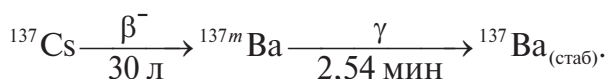
Рис. 1. Семейство ^{232}Th

Если, например, из ряда тория выделить ^{212}Pb (ThB), то данный радионуклид начинает снова накапливаться в ряду в результате распада материнского вещества (в данном случае ThA), которое в свою очередь непрерывно образуется в результате распада головного члена семейства.

8.2. Случаи установления радиоактивного равновесия в цепочках генетически связанных радионуклидов

8.2.1. Последовательный радиоактивный распад

Далеко не всегда продукт распада устойчив (стабилен): образовавшийся нуклид может быть радиоактивным. В общем случае последовательные радиоактивные превращения могут составить целый ряд, семейство. В этом случае радионуклиды «генетически связаны», при этом используют термины «материнский» радионуклид и «дочерний» радионуклид. Такое семейство (с произвольным числом членов) всегда заканчивается стабильным нуклидом. Простейший случай последовательного распада обычно называют «генетической парой». Например:



В общем случае: $\mathcal{E}_1 \rightarrow \mathcal{E}_2 \rightarrow \mathcal{E}_3_{(\text{стаб})}$, где \mathcal{E}_1 — «материнский» радионуклид, \mathcal{E}_2 — «дочерний» радионуклид.

Эволюция «генетической пары» определяется соотношением скоростей распада материнского и дочернего радионуклидов: «Прирост числа атомов дочернего радионуклида в единицу времени равен разности скоростей актов распада материнского и дочернего радионуклидов, поскольку скорость распада материнского радионуклида равна скорости возникновения дочернего». Тогда

$$\frac{dN_1}{dt} = -\lambda_1 N_1; \quad \frac{dN_2}{dt} = \lambda_1 N_1 - \lambda_2 N_2 = -\lambda_2 N_2 + \lambda_1 N_{01} e^{-\lambda_1 t}. \quad (1)$$

При наложении условия, что при $t = 0$, $N_{02} = 0$ решение будет иметь вид

$$\left. \begin{aligned} N_2 &= \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} N_{01} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}), \\ A_2 &= \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} A_{01} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}). \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Полученные закономерности описывают эволюцию дочернего радионуклида в генетически связанной паре (рис. 2).

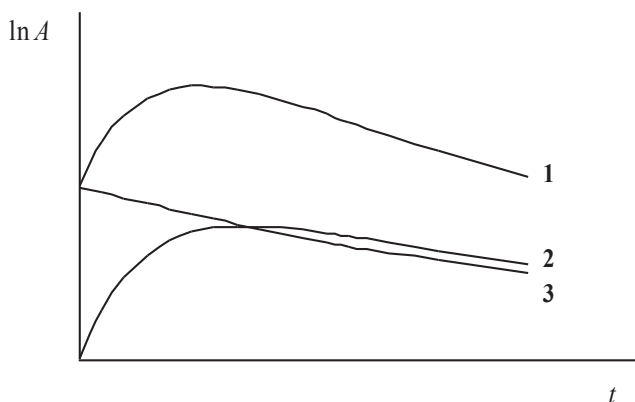


Рис. 2. Изменение активности при $T_1 > T_2$ (примем условно $T_1 = 10T_2$):

1 — суммарная активность; 2 — активность дочернего радионуклида;
3 — активность материнского радионуклида

Важной особенностью взаиморасположения графиков является практическое совпадение точки максимума активности (и числа атомов) дочернего радионуклида и точки пересечения графиков $A_1(t)$ и $A_2(t)$ (также и временных зависимостей N_1 и N_2):

$$t_{\max} = \frac{\ln \frac{\lambda_2}{\lambda_1}}{\lambda_2 - \lambda_1}. \quad (3)$$

Тогда $N_{2\max}$ и $A_{2\max}$ будут равны:

$$A_{2,\max} = A_{01} \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2} \right)^{\frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1}}; \quad N_{2,\max} = N_{01} \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2} \right)^{\frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1}}. \quad (4)$$

Соотношение $A_{2\max}$ и A_{01} зависит от соотношения λ_2 и λ_1 , но всегда меньше A_{01} (при условии, что $A_{02} = 0$).

8.2.2. Радиоактивное равновесие. Подвижное равновесие

Радиоактивным равновесием называется состояние системы, содержащей материнский и связанные с ним дочерние радионуклиды, при котором отношение активностей материнского и дочернего радионуклидов не зависит от времени.

$$A_2 = \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} A_{01} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) = \underbrace{\frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1}}_{A_1} A_{01} e^{-\lambda_1 t} (1 - e^{-(\lambda_2 - \lambda_1)t}). \quad (5)$$

Пусть $\lambda_2 > \lambda_1$, обозначим $\lambda_2 - \lambda_1 = \Delta\lambda$, тогда выражение можно преобразовать следующим образом:

$$\frac{A_2}{A_1} = \frac{\lambda_2}{\Delta\lambda} (1 - e^{-\Delta\lambda t}). \quad (6)$$

По истечении некоторого времени вследствие монотонного убывания экспоненты можно сделать упрощение: $1 - e^{-\Delta\lambda t} \approx 1$, приняв заранее определенный уровень погрешности, который определяется только требованиями практики.

Для большинства практически интересных случаев можно условно

допустить, что этот момент времени совпадает с $t_{\max} = \frac{\ln \frac{\lambda_2}{\lambda_1}}{\lambda_2 - \lambda_1}$.

После упомянутого упрощения соотношения чисел атомов и активностей приобретают вид

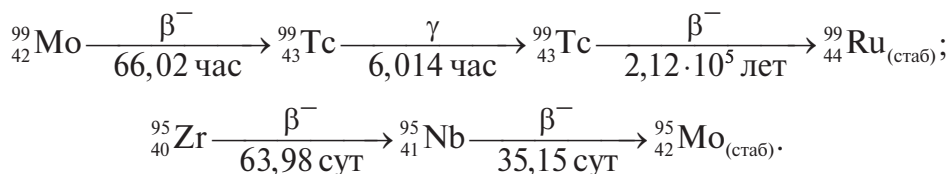
$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{\lambda_1}{\Delta\lambda} = \text{inv}(t); \quad \frac{A_2}{A_1} = \frac{\lambda_2}{\Delta\lambda} = \text{inv}(t), \quad (7)$$

т. е. отношение чисел атомов дочернего и материнского радионуклидов, как и значений их абсолютной активности, перестает зависеть от времени, $\text{inv}(t)$, в то время как сами значения N_1 , N_2 , A_1 и A_2 зависят от времени. Такой тип равновесия называется подвижным равновесием.

До достижения состояния равновесия эволюция A_2 определяется двумя параметрами (λ_1 и λ_2), а после установления равновесия — только λ_1 (см. рис. 2):

$$A_2(t) = A_1 \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} = \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} A_{01} e^{-\lambda_1 t}. \quad (8)$$

Примеры цепочек, для которых устанавливается подвижное равновесие:



8.2.3. «Вековое» равновесие

Вековое радиоактивное равновесие представляет собой частный случай подвижного равновесия. Примем $\lambda_2 \gg \lambda_1$ ($T_2 \ll T_1$), которое является необходимым условием установления векового равновесия. Более того, T_1 настолько велик, что активность материнского радионуклида практически не изменяется в течение времени наблюдения. Дадим численную оценку выражению «практически не изменяется во времени». В начальный момент времени $t = 0$, $A_1 = A_{01}$. За время Δt относительное изменение активности:

$$\delta = \frac{A_{01} - A_{01} \cdot e^{-\lambda_1 \Delta t}}{A_{01}} = 1 - e^{-\lambda_1 \Delta t} = 1 - e^{-\frac{\ln 2}{T_1} \Delta t}. \quad (9)$$

$$1 - \delta = e^{-\frac{\Delta t}{T_1} \ln 2}. \quad (10)$$

Относительное изменение активности — мало ($\delta = 0,01$, $\delta = 0,001$), тогда

$$\ln(1 - \delta) \approx -\delta = -\frac{\Delta t}{T_1} \ln 2, \text{ т. е. } \delta = \frac{\Delta t}{T_1} \ln 2. \quad (11)$$

Предположим, что $\delta = 0,01$, $T = 10^8$ лет, тогда $\Delta t = \frac{\delta \cdot T}{\ln 2} = 1,4 \cdot 10^6$ лет.

То есть за $1,4 \cdot 10^6$ лет активность препарата уменьшится не более, чем на 1 %. Если $T = 30$ лет, активность уменьшится на 1 % за 0,4 года.

На основании вышеизложенного можно принять $A_1 \cong \text{const}$, что позволяет еще более упростить выражение (5).

При условии $\lambda_2 \gg \lambda_1$ величиной λ_1 можно пренебречь. И, полагая ее очень малой, независимо от сравнения с λ_2 , ($\lambda_1 \rightarrow 0$), придем к соотношениям

$$A_{01} e^{-\lambda_1 t} = A_1 = \text{inv}(t); A_2 = A_1 (1 - e^{-\lambda_2 t}). \quad (12)$$

С точностью, которая практически приемлема ($6-10 T_2$), наступает момент, когда $A_2 = A_1 = \text{inv}(t)$. В отличие от подвижного равновесия в данном случае не зависят от времени сами активности, а не их отношение.

Отношение чисел ядер материнского и дочернего радионуклидов будет выглядеть следующим образом: $N_1/N_2 = T_1/T_2 = \lambda_2/\lambda_1$.

Графически установление векового равновесия для «генетической пары» изображено на рис. 3.

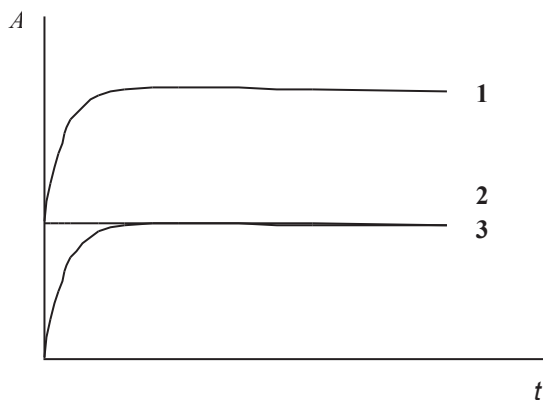
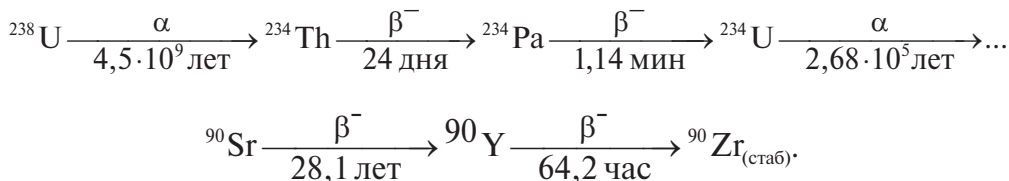


Рис. 3. Вековое радиоактивное равновесие при $T_1 \gg T_2$:

1 — суммарная активность; 2 — активность дочернего радионуклида;
3 — активность материнского радионуклида

Примеры установления векового равновесия:

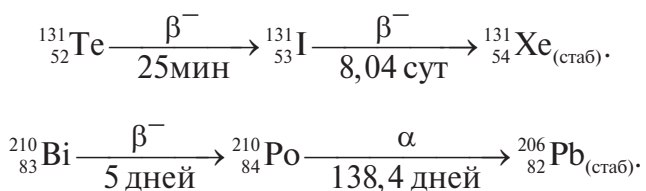


8.2.4. Случай отсутствия равновесия

Соотношение постоянных распада материнского и дочернего радионуклидов может быть и таким, что $\lambda_1 > \lambda_2$ ($T_1 < T_2$). Это означает, что материнский радионуклид распадается быстрее, чем дочерний.

Наступит момент, когда активность материнского радионуклида станет значительно меньше активности дочернего и, в конце концов, он распадется полностью. Дочерний радионуклид после достижения максимальной активности начнет эволюцию в соответствии со своей постоянной распада.

Примеры цепочек, для которых отсутствует равновесие:



Еще один случай, когда $\lambda_1 = \lambda_2$, при анализе дает неопределенность 0/0, но его рассматривать не имеет смысла, т. к. до сих пор таких радионуклидов не обнаружено и вряд ли они существуют.

8.3. Применение ионообменной хроматографии для разделения радионуклидов ториевого ряда

Соли тория или какие-либо долгоживущие радионуклиды его ряда (например, ^{228}Ra) могут быть постоянными источниками радионуклидов свинца и висмута. Свинец-212 вообще является единственным радионуклидом свинца, который по своему периоду полураспада и ядерно-физическим характеристикам пригоден для применения в качестве радиоактивного индикатора.

В последнее время для выделения из ториевого ряда радионуклидов свинца и висмута вместо эманаторов, в которых используется свойство газообразного радона осаждаться на заряженной поверхности, широко применяют метод ионного обмена. Для этого насыщают торием или радием (способы отделения ^{228}Ra от тория достаточно хорошо разработаны) катионит, из которого вымывают ^{212}Pb и ^{212}Bi селективным элюированием, например бромистоводородной кислотой. Свинец и висмут образуют с бромид-ионами устойчивые комплексные ионы, не сорбирующиеся катионитом. Торий, радий, актиний с бромид-ионами практически не взаимодействуют и остаются в колонке. По истечении $10T_{1/2}$ свинца-212, как это следует из раздела 2.3, равновесие в ториевом ряду восстанавливается и колонка снова может быть использована для извлечения радионуклидов свинца и висмута. При определенной концентрации HBr может быть достаточно эффективное разделение при элюировании свинца и висмута между собой. В данной работе эта методика используется для получения радиохи-

мически чистых препаратов ^{212}Pb и ^{212}Bi с целью наблюдения за закономерностями установления подвижного равновесия и определения периода полураспада Bi-212 .

8.4. Выполнение работы

Хроматографическую колонку закрепляют в штативе в вертикальном положении. С помощью пипетки вводят в колонку 1 мл 0,6 м/л HBr (если образовались воздушные пузырьки, то их удаляют с помощью стеклянной палочки) и начинают элюирование. Фракции фильтра собирают по каплям в клюветы, сушат и радиометрируют (в одну клювету одна капля). Радиометрирование фракций проводят не менее чем через 10 мин после выделения. По данным радиометрирования строят график в координатах « $I - n$ », где I — скорость счета i -й фракции, имп/мин; n — номер капли.

Первый пик на хроматограмме соответствует ^{212}Bi , второй — ^{212}Pb .

Пробу, соответствующую максимуму первого пика, используют для определения $T_{1/2}$ висмута 212 (измерение скорости счета препарата ведут один раз в течение минуты через каждые 5 мин).

Какую-либо из проб, соответствующих второму пику (желательно брать пробу со скоростью счета около 500 имп/мин), используют для наблюдения за закономерностями подвижного равновесия (скорость счета препарата измеряют в течение одной минуты через каждые 15 мин).

Экспериментальные данные заносят в табличную форму, строят графики, прямолинейные зависимости обрабатывают методом наименьших квадратов (распад ^{212}Bi).

Обработку хроматограммы ведут так, как это описано в разд. 6. Обсуждают полученные экспериментальные данные и делают выводы.

Библиографический список

1. Радиоактивные индикаторы в химии. Основы метода / В. Б. Лукьянов [и др.]. — М. : Высшая школа, 1985.

2. Радиоактивные индикаторы в химии. Проведение эксперимента и обработка результатов / В. Б. Лукьянов [и др.]. — М. : Высшая школа, 1976.
3. Руководство к практическим занятиям по радиохимии / под общ. ред. А. Н. Несмеянова. — М. : Химия, 1968.
4. Коробков В. И. Методы приготовления препаратов и обработка результатов измерений радиоактивности / В. И. Коробков, В. Б. Лукьянов. — М. : Атомиздат, 1973.
5. Экстракционная хроматография / под ред. Т. Браун, Г. Гарсини. — М. : Мир, 1978.
6. Тремийон Ч. Разделение на ионообменных смолах / Ч. Тремийон. — М.: Мир, 1967.
7. Несмеянов А. Н. Радиохимия / А. Н. Несмеянов. — М. : Химия, 1979.
8. Старик И. Е. Основы радиохимии / И. Е. Старик. — Л. : Наука, 1969.
9. Мурин А. Н. Радиохимия и химия ядерных процессов / А. Н. Мурин, В. Д. Нефедов, В. П. Шведов. — Л. : Госхимиздат, 1960.
10. Назаренко А. А. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах / А. А. Назаренко. — М. : Атомиздат, 1979.
11. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии / Я. Инцеди. — М. : Мир, 1979.
12. Бетенеков Н. Д. Методы концентрирования и разделения радионуклидов : метод. указания / Н. Д. Бетенеков, Ю. В. Егоров, В. Д. Пузако. — Свердловск : УПИ, 1987.

9. Разделение церия и празеодима

9.1. Общие положения

Проблема массопереноса в прикладных химических задачах — одна из важнейших. Если не касаться вопросов и терминологии физико-химической кинетики и динамики, то цели технологии и аналитики, которые достигаются массопереносом, сводятся к концентрированию, разделению и (частный случай разделения) выделению веществ. Предлагаемая работа посвящена только одному вопросу — изучению операции разделения. Но в связи с этим есть необходимость обсудить и некоторые смежные понятия, такие как «чистота», «примесь», «состав» и пр.

Требования к конечным продуктам технологии прежде всего касаются уровня их чистоты. Понятие «чистота» относится к содержанию интуитивно ясных, однако без указания верхней границы *допустимого* содержания примесей («загрязнений»), выраженного в определяемых единицах и на определенном уровне (фазовом, вещественном, элементном, нуклидном), обойтись нельзя. Определение этого понятия, в частности применительно к радиохимии, через «отсутствие в веществе, содержащем радиоактивные изотопы какого-либо элемента, примесей радиоактивных изотопов других элементов», нельзя считать удовлетворительным (Толковый словарь по химии и химической технологии. Основные термины / С. М. Баринов [и др.]. — М. : Русский язык, 1987), хотя подобные определения встречаются и в некоторых других словарях. Например, «Иллюстрированный химический словарь» А. Годмена (М. : Мир, 1989) дает вполне тавтологическое определение понятия «чистый»: «...термин характеризует вещество, к которому не примешаны никакие другие вещества».

В химии при оценке содержания того или иного компонента некорректно использовать понятие «отсутствие», потому что засвидетельствовать «присутствие» чего бы то ни было можно только с помощью определенной химической процедуры. «Отсутствие» искомой примеси, если *аналитический сигнал* прибора (или подходящего градуированного устройства) показывает «нуль», означает только то, что содержание этой смеси в пробе меньше, чем *предел обнаружения*, свойственный данному методу.

Таким образом, понятие «чистота» можно связать с понятием «состав», которое, в свою очередь, допускает несколько толкований. Например, можно говорить о составе некоторого продукта на вещественном, элементном и изотопном (нуклидном) уровнях. В химии и химической технологии сам термин «состав» еще не наделен однозначной определенностью и в каждом частном случае нуждается в дополнительном объяснении, т. е. в указании границ этого понятия. Так, говоря о «качественном составе», указывают совокупность химических элементов и (или) атомных группировок, составляющих данное химическое соединение. Этот подход допустим при оценке не только соединений, но и фаз и, в некоторых случаях, гетерогенных тел (систем), т. е. можно говорить о совокупности химических соединений, входящих в смесь веществ. «Количественный состав» характеризуется удельной величиной, выражающей количество того или иного химического элемента или атомной группировки, входящих в химическое соединение (в фазу, смесь). Если использовать термодинамически определенное понятие «компонента», то можно выражать «количественный состав» через количество компонентов в смеси веществ. Способы такого удельного выражения могут быть различными, но они должны быть ясны или из провозглашенных условий, или из контекста. Как правило, эти способы выражений, принятые в аналитической химии и техническом анализе (массовый состав, мольная доля, молярность, процентная концентрация и т. д. Или даже, если подразумевать под «смесью веществ» такую предельно сложную систему, как земная кора, — кларк элемента).

В радиохимических задачах самодавяющее значение имеет информация о содержании того или иного радионуклида как такового, поскольку и главную ценность, и главную опасность радионуклидов чаще всего связывают со свойствами их радиоактивности. Но в то же самое время их физико-химическое поведение (т. е. статические, ки-

нетические и динамические закономерности массопереноса) сильно зависит от того, в форме каких химических соединений они находятся или в какие формы микрогетерогенных систем они входят (проблема состояния микроколичеств радионуклидов). Разумеется, форма состояния радионуклидов не влияет на закономерности радиоактивного распада, но радиобиологические эффекты могут быть различными при контакте живых систем с равномерно распределенными источниками ионизирующих излучений (истинный раствор или низкоядерные комплексные формы) и с частично конденсированными формами (многоядерные комплексные формы, радиоколлоиды, аэрозоли и т. д.). Тем не менее и технологические требования, и радиоэкологические нормы излагаются, как правило, на нуклидном уровне, вероятно, потому, что тонкости учета форм состояния радионуклидов еще не полностью освоены современной радиоаналитикой. Таким образом, количественные характеристики всех операций разделения в радиохимии будут описывать пространственное разобщение масс тех или иных радионуклидов как таковых, безотносительно к тому, в форме каких химических соединений или микрогетерогенных фаз они находятся. Действительно, если санитарные нормы, основанные на рекомендациях Международной комиссии по радиологической защите (МКРЗ), устанавливают уровни вмешательства для содержания в воде, например для плутония-239 — 0,56 Бк/л, то в этом требовании абсолютно не учитываются ни типы химических соединений, ни формы состояния, в которых эти радионуклиды находятся в воде.

В предлагаемой лабораторной работе решается узкая конкретная задача: разделение церия и празеодима, которые являются типичными «осколочными» лантаноидами и, более того, — непосредственными соседями в Периодической системе. Составители данного издания преследовали две цели: продемонстрировать не только задачу разделения близких по свойствам компонентов, но и дать представление об особенностях *радиохимических систем* с такими компонентами и о специальных радиохимических приемах этого разделения, идентификации и представлении результатов.

Среди химико-технологических и аналитических задач по разделению компонентов проблема близких по свойствам веществ является самой сложной. К задачам такого уровня относится разделение на индивидуальные составляющие суммы редкоземельных элементов (РЗЭ), к которым причисляют и все 4f-элементы (лантаноиды или лантани-

ды, ΣLn), а также скандий и иттрий; очень похож на них по химическим свойствам актиний. Столь же сложны задачи разделения циркония и гафния, близость химических свойств которых связана с так называемым лантаноидным сжатием. Проблема разделения РЗЭ часто (особенно в технологии плутония и трансплутониевых элементов — ТПЭ) осложняется присутствием соединений $5f$ -элементов, во многом сходных с РЗЭ. Поэтому можно говорить о существовании более общей задачи — о разделении суммы РЗЭ и ТПЭ на группы и индивидуальные составляющие.

Соединения РЗЭ, обладающие уникальными свойствами, в настоящее время изучаются с повышенным вниманием. Это — электрофизические свойства, оптические, магнитные, ядерно-физические. Изделия на основе РЗЭ или включающие их используются в различных отраслях науки и техники (энергетика, электроника, катализаторы, новая техника). Недавно были синтезированы высокотемпературные сверхпроводники, в состав которых уже по первым сообщениям входят такие элементы, как лантан и иттрий. Очевидно, что без разделения и выделения индивидуальных РЗЭ немыслимо ни дальнейшее развитие химии этой группы элементов, ни создание промышленности, потребляющей РЗЭ и их соединения. Существует афоризм: «Химия лантаноидов — это химия их разделения». В связи с возрастающим ужесточением требований, предъявляемым к чистоте химической продукции, в которой нуждаются новые отрасли техники, проблема разделения РЗЭ, по-видимому, никогда не будет считаться окончательно решенной. Если промышленность будет ставить перед технологами и аналитиками задачи снижения содержания примесей и снижения предела обнаружения, то решить их можно будет только путем дальнейшего изучения и усовершенствования приемов разделения.

Элементы группы РЗЭ представляют интерес еще и в том отношении, что они являются типичными продуктами деления тяжелых ядер, очень характерными носителями β - и γ -излучения. Список радионуклидов в этой группе весьма значителен. Своеобразной мерой этого может служить следующая иллюстрация. Один из самых последних справочников — четырехтомные «Рекомендации МКРЗ» [4] содержат в сумме 1485 страниц чисто справочного текста. Из них на РЗЭ и актиний приходится более 25 %, в то время как общее число этих элементов (18) среди 101, в Периодической таблице (ограничимся менделеевым) составляет всего 17,8 %.

Если подобную оценку сделать только среди продуктов деления ядер урана, то доля РЗЭ (без Sc и Ac) составит 22 % [5, с. 111]. Среди этих радионуклидов есть несколько, представляющих практический интерес помимо областей применения радиоактивных индикаторов, например, для создания тепловых генераторов тока, автономных источников γ -излучения для дефектоскопии, диагностики и др. Эти обстоятельства заставляют будущих специалистов в области ядерно-химической технологии глубоко изучать химию, радиохимию и химическую технологию РЗЭ. При этом нужно иметь в виду, что в ряде технологических и аналитических задач выделение или разделение РЗЭ является главной целью операции, а в ряде задач РЗЭ представляют собой нежелательные примеси. И в том, и в другом случае технические требования формируются подчас очень жестко, на уровне, предъявляемом к особо чистым веществам и выше. К этому разделу задач относится, в частности, очистка природного урана от РЗЭ (вследствие того, что некоторые нуклиды РЗЭ обладают высоким значением сечения захвата тепловых нейтронов). Вероятно, проблемы удаления актиния из суммы РЗЭ и получения индивидуальных лантаноидов и их аналогов, свободных от актиния, станут в ближайшее время наиболее острыми, так как на основе соединений индивидуальных РЗЭ создаются изделия новой техники, не допускающие никаких внутренних источников ионизирующих излучений (следует напомнить, что актиний — природный радиоактивный элемент).

9.2. Очерк химических свойств РЗЭ

Редкоземельные элементы (лантан, лантаноиды, скандий и иттрий) составляют группу элементов с чрезвычайно близкими химическими свойствами. Особенно трудно разделять РЗЭ в степени окисления +3. Скандий, иттрий и актиний имеют существенно отличающиеся от суммы лантаноидов молекулярные массы, но в целом, проявляя степень окисления, типичную для элементов третьей группы, они остаются химически очень похожими на лантан и, следовательно, на лантаноиды. Близость их свойств объясняется, с одной стороны, близостью размеров ионных радиусов, а с другой стороны — сходством структур внешних электронных оболочек. Существующие данные сведены в табл. 1.

Повышенная устойчивость состояний, соответствующих полузаполненному ($4f^7$) и полностью заполненному ($4f^{14}$) $4f$ -подуровню, а также состоянию, изоэлектронному структуре инертного газа ксенона, проявляется в том, что лантан, гадолиний и лютеций образуют соединения, в которых они характеризуются единственной степенью окисления +3. В то же время устойчивость указанных оболочек имеет следствием еще и возникновение тенденций у соседних (слева и справа) элементов к переходу в состояние со степенью окисления +4 (церий, празеодим — тяготение к оболочке ксенона; тербий, диспрозий — тяготение к оболочке гадолиния); со степенью окисления +2 (европий, самарий — тяготение к оболочке гадолиния и иттербий — тяготение к оболочке лютеция). Скандий и иттрий, будучи типичными d -элементами, ионы которых соответствуют оболочкам Ag и Kr, а также актиний, ион которого имеет электронную структуру инертного радона, никаких иных степеней окисления (кроме +3) не обнаруживают. Перевод некоторых элементов группы РЗЭ в состояние с повышенной или пониженной степенью окисления создает заметные различия в химических свойствах, что помогает успешнее выполнить разделение.

Таблица 1

**Некоторые характеристики атомов и ионов редкоземельных элементов
(лантаноиды и их аналоги)***

Радиус иона, Å						
Элемент	Заряд иона, Z^+	Гольд-шмидт	Поллинг	Белов и Бокий	Темплетон и Даубен; Захариазен	Конфигурация электронной оболочки
$_{57}\text{La}$	3	1,22	1,5	1,04	1,061	[Xe]
$_{58}\text{Ce}$	3	1,18	1,1	1,02	1,034	[Xe] $4f$
	4	1,02	1,01	0,88	(0,92)	[Xe]
$_{59}\text{Pr}$	3	1,16	1,09	1,00	1,013	[Xe] $4f^2$
	4	1,00	0,92	—	(0,90)	[Xe] $4f$
$_{60}\text{Nd}$	3	1,15	1,08	0,99	0,995	[Xe] $4f^3$
$_{61}\text{Pm}$	3	1,14	1,06	0,89	0,979	[Xe] $4f^4$
$_{62}\text{Sm}$	2	—	—	—	(1,11)	[Xe] $4f^6$
	3	1,13	1,04	0,97	0,964	[Xe] $4f^5$
$_{63}\text{Eu}$	2	1,24	1,12	—	(1,09)	[Xe] $4f^7$
	3	1,13	1,03	0,97	0,950	[Xe] $4f^6$
$_{64}\text{Gd}$	3	1,1	1,02	0,94	0,938	[Xe] $4f^7$

Окончание табл. 1

Радиус иона, Å						
Элемент	Заряд иона, Z^+	Гольдшмидт	Поллинг	Белов и Бокий	Темплетон и Даубен; Захариазен	Конфигурация электронной оболочки
^{65}Tb	3	1,09	1,00	0,89	0,923	[Xe] $4f^8$
	4	—	—	—	(0,84)	[Xe] $4f^7$
^{66}Dy	3	1,07	0,99	0,88	0,908	[Xe] $4f^9$
^{67}Ho	3	1,05	0,97	0,86	0,894	[Xe] $4f^{10}$
^{68}Er	3	1,04	0,96	0,85	0,881	[Xe] $4f^{11}$
^{69}Tm	3	1,04	0,95	0,85	0,869	[Xe] $4f^{12}$
^{70}Yb	2	—	1,13	—	(0,93)	[Xe] $4f^{14}$
	3	1,00	0,94	0,81	0,858	[Xe] $4f^{13}$
^{71}Lu	3	0,99	0,93	0,80	0,848	[Xe] $4f^{14}$
^{21}Sc	3	0,83	0,81	0,83	(0,78)	[Ar]
^{39}Y	3	1,06	0,93	0,97	(0,93)	[Kr]
^{89}Ac	3	—	—	1,11	—	[Rn]

* Сведения об ионных радиусах взяты из работ [1, 2, 3.] В скобках — данные Захариазена.

Ярче всего этот прием можно продемонстрировать на примере выделения Ce (IV) из группы РЗЭ (ΣLn^{3+}) или на разделении Ce (IV) с любым из его аналогов: Ln^{3+} , Y^{3+} , Sc^{3+} , Ac^{3+} .

Внутри группы лантаноидов (не отождествлять ее с РЗЭ!) величина радиуса иона Ln^{3+} убывает от лантана к лютецию. Радиус иттрия близок к значениям радиусов тербия, диспрозия и гольмия (см. табл. 1). Эту тенденцию уменьшения радиусов Гольдшмидт назвал «лантаноидным сжатием» («лантаноидной аттракцией»), что лежит в основе небольшого, но тенденциального различия химических свойств самих лантаноидов и, кроме того, является причиной сближения размеров атомов и ионов таких аналогов, как цирконий и гафний, молибден и вольфрам.

Дело в том, что радиус иона лантана несколько больше, чем у иттрия (см. табл. 1), так что, если бы не существовало группы $4f$ -элементов, то следовало бы ожидать, что и ион Hf^{4+} был бы больше иона Zr^{4+} примерно на такую же величину. Но лантаноидное сжатие почти в точности компенсирует это предполагаемое различие, вследствие чего радиусы ионов Zr^{4+} и Hf^{4+} являются практически одинаковыми.

Нужно заметить, что существует несколько менее выраженное сжатие и у переходных элементов: d -группы, которое принято объяснять неполным экранированием одного электрона другим в той же оболочке. Но этот эффект у $4f$ -элементов выражен ярче: вдоль ряда лантаноидов от лантана до лютеция заряд ядра и число f -электронов возрастают, при этом, вследствие специфической формы $4f$ -орбиталей, взаимное экранирование f -электронов проявляется в меньшей степени, чем у d -электронов. Увеличивающийся вдоль ряда лантаноидов эффективный заряд ядра воздействует на каждый из f -электронов, а это влечет за собой сокращение всей оболочки $4f^n$, что и приводит в итоге к общему лантаноидному сжатию. Но сама картина этого сжатия (т. е. зависимость величины атомного и ионного радиусов от атомного номера) и большинство зависимостей различных физико-химических свойств лантаноидов от атомного номера не являются вполне монотонными. Самое большое сокращение возникает при появлении первых f -электронов, а затем — после достижения конфигурации полузаполненной f -оболочки (f^7), т. е. между гадолинием и тербием. В связи с этим именно в данной области при построении зависимостей типа $\Phi = \Phi(A)$ (здесь Φ — некоторое физико-химическое свойство соединения лантаноида, A — атомный номер) чаще всего наблюдается нарушение монотонности, которое нередко подчеркнуто изображают в виде излома («гадолиниевый угол» [6,12]). Это не единственная особенность лантаноидов: немонотонность изменения свойств в этом ряду давно обсуждается химиками, которые полагают делить РЗЭ на четыре сегмента: лантан-неодим, самарий-гадолиний, гадолиний-диспрозий и гольмий-лютеций. Это разбиение иногда называют «тетрадным эффектом», он проявляется при сопоставлении таких величин, как фактор разделения соседних ионов в растворах, изменение свободной энергии комплексообразования, окислительные потенциалы и др. Таким образом, «знание» химии РЗЭ всегда будет сводиться к знанию отклонений свойств этих элементов от воображаемой монотонной тенденции, прослеживая ее от лантана до лютеция. Оказывается, что многие из этих свойств и особенностей находятся в отношении «вторичной периодичности» [6].

Плодотворное описание свойств подобных закономерно построенных групп, как РЗЭ, в настоящее время не может состоять из обыкновенного свода фактов. Задачи такого рода — богатейшее поле для современной методологии, системного подхода и системного анали-

за, когда совокупность химических соединений редкоземельных элементов рассматривается как система [6] и при этом стехиометрические и структурные переходы в соединениях РЗЭ изучаются и описываются с помощью математико-статистического аппарата.

Для технологов и аналитиков, имеющих дело с соединениями РЗЭ, важно знание индивидуальных свойств каждого члена этой группы. А свойства соединений, в особенности структурные, кристаллохимические и физико-химические, прямо зависят от электронной конфигурации атомов и ионов РЗЭ и от особенностей химической связи.

В соответствии с концепцией Пирсона, ΣL_n и РЗЭ являются типичными «жесткими кислотами», поэтому можно считать, что электронностатические представления при образовании химической связи с участием РЗЭ будут определяющими. Например, по оценке Иергенсена в соединениях РЗЭ с галогенами эффективный заряд центрального иона приблизительно равен +2,75 (вместо +3), а величину отклонения эффективного заряда можно считать мерой ковалентности связи (мерой отступления от связи ионного типа). Сейчас эти представления о природе связи в соединениях РЗЭ существенно дополняются геометрическими, энергетическими и другими характеристиками 4f- орбиталей [6].

9.3. Поведение ионов РЗЭ в водном растворе

Рассмотрим некоторые наиболее часто встречающиеся в технологии и анализе соединения РЗЭ и реакции их образования.

Современные представления о гидролизе солей строятся на концепции существования аквокомплексов, которые могут функционировать как аквакислоты, в результате чего возникают гидроксокомплексы, как мономерные, так и полимерные. В соответствии с этими представлениями молекулы воды, являющиеся лигандами, в достаточно сильных полях ионов РЗЭ (Э^{3+}) подвергаются ионизации, вследствие чего аквогруппа превращается в гидроксогруппу, а отщепившийся протон (ион водорода) покидает сферу комплексного иона и присоединяется к любому акцептору протонов, присутствующему в растворе. Таким акцептором может явиться, например, молекула воды или аммиака,

ион гидроксила и т. д. Координированные аквогруппы в зависимости от природы иона металла-комплексобразователя будут испытывать различное воздействие поля, поэтому можно говорить о различной вероятности отрыва протона, т. е. вводить понятие константы протолиза. Простейшей мерой поляризующей способности поля иона можно считать ионный потенциал $\phi_i = z/r_i$, где z — заряд иона, а r_i — кристаллографический радиус иона. Картледж [9] был одним из первых, кто активно использовал это представление, в частности для объяснения явления амфотерности.

Если исходить из этой концепции, то аквакислота $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_n^{3+}$, образованная лантаном, будет слабее, чем кислота, образованная лютецием, поскольку ионный радиус последнего меньше (вследствие лантаноидного сжатия), чем у лантана. Поэтому константы протолиза (будем рассматривать только первую ступень):



для лантана и лютеция будут находиться в соотношении: $k_{1, \text{La}} < k_{1, \text{Lu}}$.

Отсюда следует, что, если эта тенденция соотношений распространяется и на следующие ступени протолитической диссоциации, то значения pH начала образования гидроксидов $\text{Ln}(\text{OH})_3$ будут находиться в обратном отношении [7]: $pH_{\text{н. о. La}(\text{OH})_3} > pH_{\text{н. о. Lu}(\text{OH})_3}$.

9.3.1. Соединения РЗЭ, имеющие технологическое значение

Среди плохо растворимых соединений РЗЭ наиболее полно изучены и широко применяются фториды LnF_3 , фосфаты LnPO_4 , средние карбонаты и оксалаты $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3$; $\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, а также основные карбонаты LnOHCO_3 .

Нитраты, хлориды и сульфаты в воде растворяются хорошо. Кристаллизуются они в виде различных кристаллогидратов. Очень характерной чертой РЗЭ является образование ими с аналогичными солями щелочных металлов хорошо кристаллизующихся двойных солей. Раньше их применяли для разделения и обогащения фракций РЗЭ методом кристаллизации. В настоящее время этот способ в значительной степени утратил технологическое значение, уступив место различным приемам межфазных распределений, где большую роль стали играть комплексные соединения с очень прочной внутренней сферой (двой-

ные соли, напротив, характеризуются высокими значениями констант диссоциации внутренней сферы).

Средние карбонаты и оксалаты РЗЭ (+3) гораздо хуже растворяются в избытке осадителя, соответствующей соли щелочного металла или аммония, чем торий. Это тоже используется в технологической и аналитической практике.

Следует отметить, что внутри самой группы РЗЭ выделяют по меньшей мере две подгруппы — *цериевую*, куда входят лантан и элементы от церия до гадолиния, и *иттриевую*, куда наряду с *d*-элементами: скандием и иттрием входят остальные лантаноиды. Эти две подгруппы, имевшие первоначально аналитико-препаративный смысл, в действительности отражают присущую лантаноидам внутреннюю, вторичную периодичность. В этом отношении тербий повторяет свойства церия, а европий — иттербия. В то же время наиболее устойчивые электронные структуры обнаруживают гадолиний и лютеций, что согласуется с устойчивостью полузаполненного и полностью заполненного 4*f*-подуровней. Элементы этих подгрупп несколько отличаются в количественном выражении тех или иных свойств, среди которых главным считается растворимость соответствующих соединений.

В настоящее время методы разделения осаждением и кристаллизацией, ранее господствовавшие в технологии, практически вытеснены сорбционными и экстракционными методами. Поэтому гораздо большую прикладную роль стали играть растворимые комплексные соединения как с неорганическими, так и с органическими лигандами.

Несмотря на то, что карбонаты и оксалаты трехвалентных РЗЭ с большим трудом в избытке осадителя переходят в растворимые комплексные формы, чем Th и Ce (IV), существование анионных комплексов дает возможность эффективных разделений с помощью ионного обмена особенно при незначительных содержаниях РЗЭ в системе, что характерно для радиохимических задач.

Стехиометрия этих соединений в карбонатных растворах, разнообразие комплексных форм, а также устойчивость комплексов и кинетика их образования зависят от мольного соотношения $\text{CO}_3^{2-} : \text{Ln}^{3+}$ в системе, природы внешнесферного катиона, pH раствора и температуры.

Образуются анионные карбонатные комплексы типа $[\text{La}(\text{CO}_3)_n]^{(2n-3)-}$, где $n = 2, 3, 4$. Наибольшую склонность к образованию таких комплексов проявляют скандий и элементы иттриевой группы, ионные ради-

усы которых меньше. Оксалатные комплексы образуют аналогичный ряд форм, что и карбонатные; существуют сведения об образовании даже формы с $n = 5$ для Eu^{3+} .

9.3.2. Соединения четырехвалентного церия

Церий (+4) существенно отличается по свойствам от РЗЭ (+3), но все эти отклонения характеризуются только резким количественным изменением соответствующих параметров, но самая общая качественная оценка Се (IV) остается той же, что и Ln (III): хорошая растворимость нитратов, сульфатов, хлоридов; низкая растворимость гидроксида, фторидов, фосфатов, средних карбонатов и оксалатов и образование растворимых комплексов с лигандами CO_3^{2-} и $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ при увеличении их концентрации, причем последние процессы становятся более характерными.

Соединения церия (+4) образуют достаточно устойчивые растворы; окислить церий можно несколькими доступными приемами. В щелочной среде церий (III) легко окисляется кислородом воздуха до четырехвалентного состояния. В кислой среде производные четырехвалентного церия неустойчивы и являются сильными окислителями.

Потенциал перехода $\text{Ce (IV)} + e^- \rightarrow \text{Ce (III)}$ сильно зависит от природы кислоты и составляет 1,70 В (HClO_4), 1,60 В (HNO_3), 1,44 В (H_2SO_4) [8]. Различие обусловлено влиянием комплексообразования церия с различными лигандами.

Для окисления церия (III) подходят по окислительно-восстановительному потенциалу броматы, перманганаты, персульфаты, хроматы или бихроматы, иодаты, перекись водорода, озон и ионы двухвалентного серебра.

В общих чертах Се (IV) напоминает торий (ион которого Th^{4+} имеет электронную структуру атома радона) и U (IV). Эту аналогию следует иметь в виду при всех технологических решениях, принимая во внимание и различие в ионных (Э^{4+}) радиусах по различным оценкам [1, с. 35]:

$$\text{Th} > \text{U} > \text{Ce} \quad (\Gamma)$$

$$\text{Th} > \text{Ce} > \text{U} \quad (\Pi)$$

$$\text{U} > \text{Th} > \text{Ce} \quad (\text{Б и Б})$$

$$\text{Th} > \text{U} > \text{Ce} \quad (3)$$

Несмотря на несовпадения оценок Гольдшмидта, Полинга, Белова и Бокия, а также Захариазена, можно заметить, что последовательность

$$\text{Th} > \text{U} > \text{Ce}$$

наименее противоречит всем четырем.

9.3.3. Комментарий к реакциям комплексообразования РЗЭ

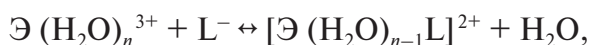
Склонность ионов-комплексообразователей к образованию связей с лигандами с позиций химии координационных соединений однозначно задается константами образования (ступенчатыми и общими). Координационно-химическая концепция включает несколько последовательных стадий присоединения анионов-лигандов к иону (строго говоря, гидратированному иону) РЗЭ как равноправные ступени комплексообразования:



... ..

(Здесь для простоты принят однозарядный лиганд L^-).

Когда присоединение лиганда протекает путем обмена с аквогруппой



то говорят об образовании внутрисферного комплекса: в этом случае ионы Э^{3+} и L^- вступают в молекулярный контакт и реализуются те силы близкого действия, которые обеспечивают химическую связь.

Но возможно присоединение лигандов и без вытеснения молекул воды из внутренней сферы. В этом случае присоединение обеспечивается за счет сил дальнего действия (кулоновских) и за счет непосредственного контакта с координированной аквогруппой, у которой увеличен вследствие поляризации дипольный момент. Здесь возможно диполь-дипольное взаимодействие и водородная связь. Эта разновидность комплексов называется внешнесферными комплексами. Реальное комплексообразование в растворах происходит таким образом, что возможно возникновение обоих типов комплексов; более того, в од-

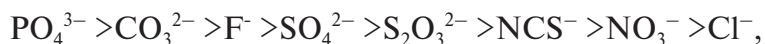
ной и той же комплексной форме (молекуле, ионе) лиганды могут быть присоединены по-разному: часть их может находиться во внутренней сфере, а часть оставаться во внешней.

Вероятность включения лиганда во внутреннюю сферу зависит от природы лиганда, от концентрации реагирующих компонентов и от концентрации сопутствующих электролитов. При повышении концентрации лигандов в растворе даже те анионы, которые не обладают высокой координационной «цепкостью» [9, с. 395], могут переходить из внешней сферы во внутреннюю.

Электрохимические представления о ионных парах, развитые Н. Бьеррумом [10, с. 69; [11, с. 114], можно рассматривать как комплексобразование, характеризующееся относительно невысокой константой. Таким образом, идея об уравнивающих друг друга процессах ассоциации и диссоциации согласуется с представлениями о том, что любой контакт катиона с анионом или нейтральной молекулой, завершающийся образованием химической связи, следует воспринимать как акт комплексобразования.

Если рассматривать эти процессы в системах с низкой концентрацией компонентов, тогда образование осадков труднорастворимых веществ можно будет не принимать во внимание (т. к. все реакции будут проходить в растворе до достижения соответствующего значения ПР). В этом случае можно составлять качественные ряды наподобие лиотропного, где в упорядоченной последовательности записываются лаганды безотносительно к растворимости соответствующих соединений. Эти ряды симбатны константам образования комплексной формы $[\text{ЭЛ}]^{z-\zeta}$ (здесь z — заряд катиона-комплексобразователя, ζ — заряд аниона-лиганда).

Например, для иона любого элемента Э^{3+} из группы РЗЭ и актиноидов ряд, симбатный константам образования соответствующих комплексных форм, выглядит следующим образом:



а константы устойчивости сульфатных комплексов всех Ln(III) практически одинаковы [12]. В то же время различие в константах устойчивости сульфатных комплексов Ce(III) и Ce(IV) составляет несколько порядков (табл. 2). Поэтому данное различие можно использовать в целях разделения Ce(IV) и Pr(III) .

Таблица 2

Логарифмы констант образования сульфатных комплексов церия [13] $L = \text{SO}_4^{2-}$

Состав комплекса	Ионная сила	CeL	CeL ₂	CeL ₃
Ce (+3)	1	1,63	2,34	3,08
Ce (+4)	2	3,5	8,0	10,4

9.3.4. Разделение церия и празеодима

В данной лабораторной работе предлагается сорбционный способ разделения церия и празеодима в динамическом режиме путем окисления церия в фазе сорбента.

Продукт деления ядер урана-235, церий-144, является β -активным радионуклидом. Период его полураспада $T_{1/2} = 284,3$ сут. Распадаясь, этот радионуклид образует дочерний празеодим-144 (17,28 мин). В соответствии с закономерностями установления радиоактивного равновесия можно полагать, что уже приблизительно через два часа эта генетическая пара придет в равновесие с равным значением активностей:

$$A(^{144}\text{Ce}) = A(^{144}\text{Pr}).$$

Празеодим-144 тоже β -активный нуклид, но его распад заканчивается образованием стабильного неодима-144.

9.4. Выполнение работы

Исследуемый раствор: индикаторные количества Ce (144); $\text{pH} = 2,5 \div 3$. Элюирующие растворы: H_2SO_4 (концентрация 1,0 моль/л), содержащий 1 % KIO_3 ; H_2SO_4 (концентрация 4,0 моль/л).

Сорбент: диоксид марганца, осажденный на поверхности сополимера стирола с дивинилбензолом [14].

Подготовка колонки. В хроматографическую колонку вносят навеску сорбента $m = 0,3$ г, затем обрабатывают 1 мл раствора серной кислоты с окислителем.

Микропипеткой отбирают 0,05 мл исследуемого раствора в кювету для определения исходной β -активности. Затем вводят в колонку

0,05 мл исследуемого раствора. Замечают время начала выполнения работы. Последовательно промывают колонку 0,5 мл раствора серной кислоты с окислителем и 0,5 мл 4 моль/л раствора серной кислоты. Элюат собирают на выходе из колонки отдельными каплями в кюветы и радиометрируют. Определяют положение пиков и замечают время их измерения. По данным радиометрирования строят график в координатах « $I - n$ », где I — скорость счета i -фракции, n — номер фракции.

Для идентификации пиков снимают кривые распада и накопления. Когда активность будет постоянной (через 45–60 мин), вновь промывают всю хроматограмму.

Делают вывод об обогащении фракций элюата церием и празеодимом, рассчитывают полноту вымывания церия и определяют чистоту полученных концентратов.

Библиографический список

1. Крестов Г. А. Термохимия соединений редкоземельных и актиноидных элементов / Г. А. Крестов. — М. : Атомиздат, 1972.
2. Бокий Г. Б. Кристаллохимия / Г. Б. Бокий. — М. : Изд-во МГУ, 1960.
3. Щербина В. В. Основы геохимии / В. В. Щербина. — М. : Недра, 1972.
4. Схемы распада радионуклидов. Энергия и интенсивность излучения: Публикация 38 МКРЗ: в 2 ч; в 2 кн. — М. : Энергоатомиздат, 1987.
5. Химия долгоживущих осколочных элементов / Н. М. Синицин [и др.]. — М. : Атомиздат, 1970.
6. Бандуркин Г. А. Особенности кристаллохимии соединений редкоземельных элементов / Г. А. Бандуркин, Б. Ф. Джуринский, И. В. Тананаев. — М. : Наука, 1984.
7. Справочник химика / под ред. Б. А. Никольского. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.; Л. : Химия, 1965.
8. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. — М. : Химия, 1967.
9. Химия координационных соединений / под ред. Дж. Бейлера. — М. : Изд-во иностр. лит., 1960.

10. Современная химия координационных соединений / под ред. Д. Льюиса и Р. Уилкинса. — М. : Изд-во иностр. лит., 1963.
11. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие / Г. Цундель. — М. : Мир, 1972.
12. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов / К. Б. Яцимирский [и др.]. — Киев : Наукова думка, 1966.
13. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии / Я. Инцеди. — М. : Мир, 1979.
14. Сорбенты неорганические композиционные — коллекторы микроколичеств элементов: Комплексная научно-техническая программа «Реактив» / Н. Д. Бетенеков [и др.]. — Уфа : Уфимский нефтяной институт, 1986.
15. Егоров Ю. В. Разделение церия и празеодима : методические указания к лабораторным работам / Ю. В. Егоров, Н. Д. Бетенеков, Т. А. Недобух. — Свердловск : УПИ, 1990.

